ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

BAND 180

MIT 118 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1937 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 180.

Heft 1.

Ausgegeben im August 1937.

Seite

G. V. Schulz, Über die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes und den Molekularzustand in hochmolekularen Lösungen. (167. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen.) (Mit 2 Figuren im Text) 1

Franziska Pruckner und *A. Stern*, Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe. (Pyrromethene und Bilirubinoide.) (Mit 4 Figuren im Text) . . 25

Kurt Peters, Quantitative Trennung von Neon und Helium. (Mit 1 Figur im Text) 44

Kurt Peters und *Walther Lohmar*, Über die quantitative Trennung der Wasserstoffisotopen durch fraktionierte Desorption 51

Kurt Peters und *Walther Lohmar*, Zusammenhänge zwischen Sorption von Gasen und ihrem Molekülbau. (Mit 5 Figuren im Text) 58

Kurt Peters, Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption. (Mit 3 Figuren im Text) 79

Bücherschau.

DAVY, Über die Sicherheitslampe 92

Heft 2.

Ausgegeben im September 1937.

A. Tovborg Jensen, Über die Ausscheidung von Calciumfluorid aus übersättigten Lösungen. (Mit 10 Figuren im Text) 93

Á. v. Kiss und *M. Gerendás*, Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen. (Mit 6 Figuren im Text) 117

A. Stern und *Mladen Deželić*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. XII. (Metallkomplexe.) (Mit 3 Figuren im Text) 131

W. Hückel, Bemerkungen zu der Arbeit von W. BRENSCHEDE: „Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen" 139

Otto Erbacher, Bestimmung des Entladungsortes beim elektrochemischen Austausch ohne Lokalelementwirkung. Vergleich von Platinoberflächen verschiedener Herkunft hinsichtlich ihrer Aktivität für Wasserstoff und für die H_2O_2-Katalyse. (Mit 2 Figuren im Text) 141

G. Spacu und *E. Popper*, Über die Konstitution von Kaliumcyanid und Kaliumselenocyanid. Refraktometrische Untersuchung 154

Anton Keilan und *Franz Ebeneder*, Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern und auf die Gleichgewichtskonstante 157

Gustaf Holst, Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale. IV. Über substituierte Hydrazin- und Diazosulfonate. (Mit 2 Figuren im Text) 161

a. L. H.

Heft 3.

Ausgegeben im Oktober 1937.

Seite

W. Siebert, Adsorptionsuntersuchungen mit *Ra*-Emanation. (Mit 5 Figuren im Text) 169

G. Günther und *K. F. Bonhoeffer*, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. V. (Mit 7 Figuren im Text) 185

K. H. Geib, Über die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen von Resorcin und Pyrogallol in schwerem Wasser. (Mit 4 Figuren im Text) 211

Erich Lange und *Wilhelm Martin*, Isotopenwirkungen der Lösungswärmen von 99 Salzen und des Nichtelektrolyten $\overset{2}{H}g(CN)_2$ bei 25° C. (Mit 2 Figuren im Text) 233

Bücherschau.

v. WEIZSÄCKER, C. F., Die Atomkerne 246

Mikrochemie: Festschrift zum 80. Geburtstag von Hofrat Prof. Dr. Hans Molisch 246

WULFF, P., Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie 247

WESTPHAL, W., Physik, ein Lehrbuch 248

Heft 4.

Ausgegeben im Oktober 1937.

A. Sieverts und *H. Moritz*, Mangan und Wasserstoff. (Mit 3 Figuren im Text) 249

S. Kilpi und *A. Meretoja*, Die Elektrolytwirkung bei Essigsäure. II. Die Ionenaktivitätskoeffizienten in wässerigen Alkali- und Ammoniumchloridlösungen. (Mit 3 Figuren im Text) 264

L. Kandler, *C. A. Knorr* und *C. Schwitzer*, Über die maßgebenden Vorgänge bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an aktiven Palladium- und Platinelektroden. (Mit 13 Figuren im Text) 281

Hans Sachsse, Über die Temperaturabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit und das Temperaturgefälle in der Flammenfront. (Mit 6 Figuren im Text) 305

A. Thiel, Zur Theorie des osmotischen Druckes 314

Bücherschau.

WOHRYZEK, O., Die aktivierten Entfärbungskohlen 317

MÜLLER, R., Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe 317

HOHN, H., Chemische Analysen mit dem Polarographen 318

GRÜTZNER, A. und APEL, G., Magnesiumlegierungen 319

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 35. Aluminium A. Lief. 5. 8. Aufl. . . 319

SCHMIDT, E., Einführung in die technische Thermodynamik 319

Druckfehlerberichtigung 320

Heft 5.

Ausgegeben im Oktober 1937.

A. Stern und *F. Pruckner*, Lichtabsorption und Konstitution einiger Derivate der Chlorophylle. (Mit 9 Figuren im Text) 321

C. Drucker, Aktivitätsbestimmungen von Elektrolyten in der Ultrazentrifuge 359

C. Drucker, Die Druckkorrektur des Sedimentationsgleichgewichtes 378

Seite

Hans Tollert, Untersuchungen über die Zähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. III. Über einige Konzentrationsanomalien der spezifischen Ionenviscosität. (Mit 2 Figuren im Text) 383

E. Broda und *H. Mark*, Zur Adsorption von Kettenmolekülen 392

W. Brenschede, Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen. Entgegnung auf die Bemerkungen W. Hückels 403

Heft 6.

Ausgegeben im November 1937.

J. R. Katz und *J. C. Derksen*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXVI. Das Röntgenspektrum und die optische Anisotropie als Mittel zum exakten Messen der mittleren Verkleisterungstemperatur; Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke durch vorheriges Trocknen als Beispiel der Anwendung dieser Methode. (Mit 8 Figuren im Text) 405

J. R. Katz und *A. Weidinger*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXVII. Einfluß von Ausfrieren auf das röntgenographische Retrogradieren von Stärkekleister und von Stärkelösungen (unter besonderer Berücksichtigung der sogenannten unteren Grenzkonzentration des Retrogradierens). (Mit 4 Figuren im Text) . . 423

M. Samec und *J. R. Katz*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXVIII. Amorphe Spektra der Stärke. (Mit 4 Figuren im Text) 436

F. Eirich und *R. Simha*, Über den Wirkungsquerschnitt nichtkugeliger Teilchen. (Mit 5 Figuren im Text) 447

S. Kilpi, Die Bestimmung der Dissoziationskonstante von Ammoniak und Wasser aus der Pufferkapazität. (Mit 5 Figuren im Text) 464

Bücherschau

Nord, F. F. und Weidenhagen, R., Ergebnisse der Enzymforschung 475

Über die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes und den Molekularzustand in hochmolekularen Lösungen.

167. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

G. V. Schulz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 6. 37.)

In einer idealen Lösung muß der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional ansteigen. Sind die gelösten Moleküle in konzentrationsabhängiger Weise assoziiert, so muß der osmotische Druck stärker als proportional ansteigen.

Es zeigt sich, daß in 1 bis 3% igen Lösungen von Nitrocellulose in Aceton und Polystyrol in Toluol der osmotische Druck schwächer als linear mit der Temperatur ansteigt. Es findet also auch in den Konzentrationsgebieten, in denen in jeder Beziehung bereits starke Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten, keine merkliche Assoziation statt. Mit steigender Konzentration nimmt der Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes ab.

Aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes wird die Verdünnungswärme berechnet. In 2 bis 3% igen Lösungen ist diese bereits mehr als halb so groß wie die gesamte Verdünnungsarbeit. Der Zusammenhang zwischen Lösungswärme, Verdünnungswärme und Assoziation bei hoch- und niedermolekularen Stoffen wird diskutiert.

Durch eine Untersuchung des Einflusses der Temperatur und des Molekulargewichts auf den osmotischen Druck läßt sich wahrscheinlich machen, daß bei verschwindender Konzentration die Gleichung von van 't Hoff streng gültig wird.

Hochmolekulare Lösungen sind in den hier untersuchten Konzentrationsbereichen weder ideal verdünnte noch ideal konzentrierte. Sie lassen sich mit einer gewissen Annäherung als „regelmäßige" im Sinne von Hildebrand auffassen, da die Abweichungen des osmotischen Druckes vom van t' Hoffschen Gesetz in erster Linie durch die energetische Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zustande kommen. Jedoch liegt auch die Verdünnungsentropie 40 bis 50% über dem „idealen" Wert. Weitere thermodynamische und außerthermodynamische Theorien über hochmolekulare Lösungen werden besprochen.

I. Fragestellung.

Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes sind besonders bei hochmolekularen Lösungen aus zwei Gründen erforderlich: Erstens zur genaueren thermodynamischen Charakteri-

[1]) 166. Mitteilung: Staudinger, H. und Sorkin, M., Mell. Textilber. im Druck; 165. Mitteilung: Staudinger, H. und Schulz, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 1577.

sierung dieser Lösungen, zweitens zur Aufklärung des molekularen Zustandes der gelösten Stoffe.

Die Messung des Dampfdruckes, die bei niedermolekularen Lösungen den Zugang zu den wichtigsten thermodynamischen Größen liefert, versagt in den Lösungen hochmolekularer Stoffe, da die Effekte hier schon im mäßig verdünnten Zustand unmeßbar klein werden. Demgegenüber ist der osmotische Druck gerade in hochmolekularen Lösungen verhältnismäßig leicht meßbar[1]) und man kann aus ihm und seiner Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Gleichungen leicht die Arbeits- und Wärmegrößen der Systeme berechnen.

Was den Molekularzustand der typischen hochmolekularen Stoffe (Cellulose und Stärke nebst ihren Derivaten, Glykogen, Kautschuk, Polystyrol, Polyäthylenoxyd usw.) anbetrifft, so können wir heute mit großer Sicherheit aussagen, daß diese in den verdünntesten Lösungen bis zu den Makromolekülen dispergiert sind. Das geht aus folgenden Befunden hervor:

1. Ihre osmotisch bestimmten Molekulargewichte sind unabhängig vom Lösungsmittel[2]).

2. Die spezifische Viscosität ihrer verdünnten Lösungen zeigt eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur und vom Lösungsmittel[3]).

3. Führt man fremde Gruppen in das Molekül ein (z. B. durch Acetylierung, Methylierung usw.), verwandelt man also nach STAUDINGER die Stoffe in ihre polymeranalogen Produkte, so bleibt der osmotisch oder viscosimetrisch bestimmte Polymerisationsgrad erhalten[4]).

Die Lösungen der Molekülkolloide unterscheiden sich hierdurch sehr charakteristisch von denen der Micellkolloide[5]), als deren typischste Vertreter wir die Farbstoffe und Seifen in wäßriger

---

[1]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [2]) DOBRY, A., C. R. Acad. Sci. Paris **199** (1934) 289. STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195; **530** (1937) 1. STAUDINGER, H. und DAUMILLER, G., Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219. STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1577. [3]) STAUDINGER, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. Im folgenden als „Buch" zitiert. STAUDINGER, H. und HEUER, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2933; Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129. [4]) STAUDINGER, H. und SCHOLZ, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 84. STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., loc. cit. STAUDINGER, H. und DAUMILLER, G., loc. cit. [5]) STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2893; Buch.

Lösung ansehen können. Bei diesen sind die Teilchengrößen weitgehend abhängig von allen obenerwähnten Einflüssen. Wie PAULI[1]) durch Leitfähigkeitsmessungen und VALKO[2]) durch Diffusionsmessungen zeigen konnten, sind z. B. bei Farbstofflösungen die Teilchengrößen sehr stark abhängig von der Temperatur. Im Zusammenhang hiermit steht die außerordentlich große Veränderlichkeit der Viscosität von Farbstoff- und Seifenlösung bei Temperaturänderungen[3]). Ferner zeigte F. V. v. HAHN, daß Farbstoffe je nach dem Lösungsmittel, molekulardispers oder micellar in Lösung gehen können[4]). Endlich wies MACBAIN in seinen bekannten Arbeiten nach, daß in Seifenlösungen äußerst komplizierte Gleichgewichte zwischen einem molekular und einem kolloid gelösten Anteil auftreten[5]).

Während sich somit bei geringen Konzentrationen diese beiden Arten kolloider Lösungen grundsätzlich unterscheiden, besteht bisher noch die Möglichkeit, daß bei höheren Konzentrationen eine Verwischung des Unterschiedes dadurch eintritt, daß auch in den Lösungen der Molekülkolloide sich Assoziationskomplexe bilden. Diese Ansicht ist sehr weit verbreitet[6]), obgleich bisher keine Versuche vorliegen, die für eine derartige Assoziation der Molekülkolloide in guten Lösungsmitteln beweisend sind.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes erlaubt es, die Frage ob Assoziation vorliegt oder nicht, zu entscheiden. In einer idealen, verdünnten Lösung ist der osmotische Druck:

$$p = RTc/M \tag{1}$$

(c = Konzentration in Gramm/Liter, M = Molekulargewicht), also:

$$dp/dT = Rc/M = p/T.$$

Bei einer Erhöhung der Temperatur um den gegen T kleinen Betrag ΔT ist demnach bei entsprechender Bedeutung von Δp:

$$\Delta p/\Delta T = p/T \tag{2}$$

Die prozentuale Erhöhung des osmotischen Druckes muß also gleich

[1]) PAULI, W. und LANG, F., Mh. Chem. **67** (1936) 23. [2]) VALKO, F., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 230, 254. [3]) BILTZ, W., Z. physik. Chem. **73** (1910) 481. STAUDINGER, H., Buch, S. 87. FREUNDLICH, H. und JORES, H., Kolloid-Beih. **22** (1926) 16. [4]) v. HAHN, F. V., Kolloid-Z. **34** (1924) 162. [5]) MACBAIN, vgl. die zusammenfassende Darstellung von ALEXANDER, Kolloid-Chemistry Bd. I, 1926. S. 137. [6]) Vgl. z. B. die Diskussionsbemerkung von: OSTWALD, WO., Z. angew. Ch. **49** (1936) 549. MACBAIN, Nature **1935**, 1033.

der prozentualen Erhöhung der Temperatur sein. Wir benutzen diese Beziehung später in der einfachen Form:

$$\left(\frac{\Delta p/p}{\Delta T/T}\right)_{\text{ideal}} = 1\,. \tag{3}$$

Befinden sich nun in der Lösung Molekülassoziate, die durch so schwache Kräfte zusammengehalten werden, daß ihre Größe abhängig von der Konzentration ist, so ist mit Sicherheit zu erwarten, daß diese auch durch Änderungen der Temperatur in ihrer Größe beeinflußt werden. In diesem Fall muß sich bei Temperaturerhöhung die Teilchenzahl vermehren und daher der osmotische Druck stärker als nach Gleichung (2) ansteigen. Es wäre also:

$$\Delta p/\Delta T > p/T.$$

Verhält sich somit der Quotient $\Delta p/\Delta T$ nach Gleichung (2) oder ist er etwa kleiner als p/T, so kann man nicht annehmen, daß in merklichem Ausmaß Assoziation eingetreten ist. Zahlreiche Beispiele für die entassoziierende Wirkung der Temperatur finden sich in den Messungen von K. L. Wolf und Mitarbeitern[1]).

Bei nicht idealen Lösungen ist natürlich keine genaue Gültigkeit der Gleichungen (1) bis (3) zu erwarten, auch für den Fall, daß keine Assoziation vorliegt. Jedoch muß auch bei realen Lösungen ein überproportionaler Druckanstieg mit der Temperatur auftreten, wenn in ihnen eine konzentrationsabhängige Assoziation in beträchtlichem Ausmaß vorhanden ist.

Da es zur Zeit noch an einer geschlossenen Theorie der hochmolekularen Lösungen fehlt, ist es zweckmäßig, zur Beantwortung der oben aufgeworfenen Fragen nicht von einem einzigen Gesichtspunkt auszugehen, sondern sich verschiedener Betrachtungsweisen zu bedienen. In dieser Arbeit wird daher in folgender Weise vorgegangen. Im Abschnitt II wird die Versuchsmethode und ihre Resultate beschrieben. Der Abschnitt III behandelt die Lösungs- und Verdünnungswärmen im Zusammenhang mit dem Molekularzustand in Lösungen. Im Abschnitt IV wird die für die Molekulargewichtsbestimmungen wichtige Frage geprüft, ob beim Übergang zur Konzentration 0 der Zustand der idealen verdünnten Lösung er-

[1]) Wolf, K. L. und Herold, W., Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 58; Hennings, Ch., ebendort, 28 (1935) 267. — Nach G. Berger (Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 102) nimmt die Assoziation einiger aromatischer stark assoziierender Stoffe bei einer Temperaturerhöhung von 2 bis 3° um 1 % ab, müßte also bei 25° Temperaturdifferenz, wie sie in dieser Arbeit benutzt wird, um etwa 10 % abnehmen.

reicht wird. Im Abschnitt V endlich werden aus den Messungsergebnissen einige Folgerungen über die Thermodynamik der hochmolekularen Lösungen gezogen.

II. Der Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes.

Die Bestimmung des osmotischen Druckes wurde in den schon früher beschriebenen[1]) Osmometern ausgeführt. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit wurde folgendermaßen vorgegangen. Es wurden zwei Thermostaten auf 14·5° und 39·5±0·03° einreguliert. Jeder einzelne Wert wurde dann in der Weise gemessen, daß das mit der Lösung gefüllte Osmometer zunächst in den einen Thermostaten gestellt wurde. Nach erfolgter konstanter Einstellung (es wurde 5 bis 8 Tage gewartet) wurde das Osmometer in den zweiten gestellt und nach dort erfolgter Einstellung in den ersten Thermostaten zurückgebracht. Ein Teil der Messungen wurde bei der niederen Temperatur, der andere Teil bei der höheren Temperatur begonnen. Stellte sich in einem Osmometer nach dem Zurückbringen auf die Anfangstemperatur der ursprüngliche Wert nicht auf mindestens 1% genau wieder ein, so wurde die Messung verworfen. Die Veränderung der Dichte der Lösung mit der Temperatur wurde nach den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen berücksichtigt.

Mißt man die zu den zwei Temperaturen gehörenden osmotischen Drucke in dem gleichen Osmometer, so ist eine größere Genauigkeit des Temperaturkoeffizienetn zu erwarten, als wenn man für jede Temperatur eine getrennte Meßreihe ansetzt. Die Streuung der Druckwerte, die durch die nie ganz zu vermeidende Inhomogenität der Präparate entsteht, wird auf diese Weise eliminiert. Dieses ist deutlich aus einem Vergleich der Einzelwerte des osmotischen Druckes in der 2. und 3. Spalte der Tabellen 3 und 4, mit den Differenzwerten in der 4. Spalte zu erkennen. Die maximale Streuung der so ermittelten Temperaturkoeffizienten beträgt, wie man sieht, 20%. Daher sind die Mittelwerte (Spalte 5) auf mindestens ±10% genau.

Zur Messung wurde eine Nitrocellulose und ein Polystyrol mit den Molekulargewichten 82000 und 90000 verwendet. Diese Molekulargewichte von mittlerer Größe wurden deshalb gewählt, weil es einerseits erwünscht war, möglichst hochmolekulare Stoffe zu unter-

---

[1]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317.

Tabelle 1. Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Drucks einer Nitrocellulose in Aceton (27° C).
lim $p/c = 0{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$; $M = 82000$.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	$f_{osm} = p/p_{ideal}$
2	0·80	0·40	1·33
5	2·48	0·495	1·65
10	6·06	0·606	2·02
19·8	17·07	0·856	2·85
29·5	30·3	1·055	3·51

Tabelle 2. Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Drucks eines Polystyrols in Toluol (27° C).
lim $p/c = 0{\cdot}275 \cdot 10^{-3}$; $M = 90000$.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	$f_{osm} = p/p_{ideal}$
5	1·97	0·395	1·43
9·9	4·75	0·48	1·74
19·6	12·5	0·64	2·33
29·0	22·4	0·775	2·81

suchen, andererseits aber bei noch höheren Molekulargewichten die osmotischen Drucke zu klein sind und daher die Genauigkeit der Messungen nicht mehr ausreichend wäre. In den Tabellen 1 und 2 sind die osmotischen Drucke der beiden Präparate bei 27° (der mittleren Temperatur) bei verschiedenen Konzentrationen angegeben,

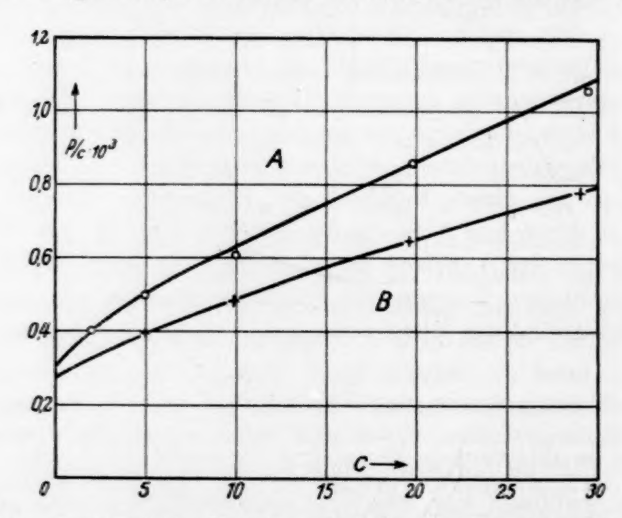


Fig. 1. Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes. A einer Nitrocellulose in Aceton. B eines Polystyrols in Toluol.

in der Fig. 1 graphisch aufgetragen. Die Abweichungen vom VAN T' HOFFschen Gesetz, die in früheren Arbeiten[1]) genauer beschrieben worden sind, sind, wie man sieht, bei der Nitrocellulose besträchtich stärker als beim Polystyrol.

Tabelle 3. Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks einer Nitrocellulose in Aceton ($\Delta T/T = 8·7\%$).

c	$p \cdot 10^3$		$\Delta p/p \cdot 10^2$		$\frac{\Delta p/p}{\Delta T/T}$
	14·5°	39·5°	Einzelwert	Mittelwert	
10	5·76	6·15	6·8	6·95	0·80
	5·85	6·23	6·5		
	5·97	6·42	7·5		
19·8	15·6	16·4	5·1	4·9	0·57
	17·2	17·9	4·1		
	17·2	18·15	5·5		
29·5	29·6	30·9	4·4	4·05	0·47
	29·45	30·55	3·75		
	30·0	31·2	4·05		

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks eines Polystyrols in Toluol ($\Delta T/T = 8·7\%$).

c	$p \cdot 10^3$		$\Delta p/p \cdot 10^2$		$\frac{\Delta p/p}{\Delta T/T}$
	14·5°	39·5°	Einzelwert	Mittelwert	
9·9	4·46	4·75	6·5	6·8	0·78
	4·49	4·78	6·6		
	4·85	5·20	7·2		
19·6	11·9	12·52	6·25	5·45	0·63
	12·26	12·94	5·65		
	12·4	13·06	5·3		
29·0	21·5	22·4	4·2	4·6	0·53
	22·22	23·35	5·0		

In der 5. Spalte der Tabellen 3 und 4 sind die Mittelwerte für die Erhöhung des osmotischen Druckes (in Prozenten) eingetragen[2]). Die Temperaturerhöhung (25°) beträgt 8·7% der niedrigeren Temperatur. Wären die Lösungen ideale im Sinne des VAN 'T HOFFschen Gesetzes, so müßte nach Gleichung (2) auch $\Delta p/p$ 8·7% betragen, bzw. es müßte

$$\left(\frac{\Delta p/p}{\Delta T/T}\right) = 1 \tag{3}$$

[1]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 237; **160** (1932) 409; **176** (1936) 317; **177** (1936) 453. [2]) Diese Werte sind bereits anläßlich eines Vortrages in München (Angew. Chem. **49** (1936) 863) veröffentlicht worden.

sein. Aus der 6. Spalte der Tabellen 3 und 4 sowie der Fig. 2 geht jedoch hervor, daß dieser Wert bei den hier gemessenen Konzentrationen nicht erreicht wird, daß also der osmotische Druck schwächer als linear mit der absoluten Temperatur ansteigt. Diese Abweichungen vom idealen Verhalten stehen offenbar mit den schon früher bezüglich der Konzentration gefundenen[1]) im Zusammenhang und sollen im Abschnitt V besprochen werden. Verlängert man die Kurven nach der Konzentration 0 zurück, so kommt man ziemlich zwangsläufig zu dem „idealen" durch Gleichung (3) bestimmten Wert 1.

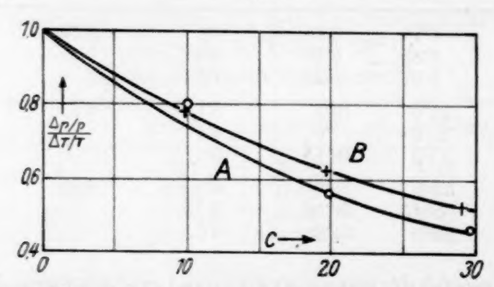


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes bei verschiedenen Konzentrationen. *A* Nitrocellulose in Aceton. *B* Polystyrol in Toluol.

Gemäß dem in der Einleitung gesagten ist hieraus zu schließen, daß in den Konzentrationen von 1 bis 3% in diesen Lösungen keine merkliche Assoziation stattfindet. Das ist deshalb bemerkenswert, weil in diesen Konzentrationen fast in jeder Beziehung starke Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten. So ist z. B. bei der Nitrocellulose der osmotische Druck in der 3%igen Lösung bereits 3·5mal so hoch wie auf Grund des van 't Hoffschen Gesetzes zu erwarten wäre (vgl. Tabelle 1). Weiter haben diese Lösungen bereits außerordentlich hohe relative Viscositäten ($\eta_r > 20$). Endlich zeigt die Viscosität bei diesen Konzentrationen bereits merkliche Abweichungen vom Hagen-Poiseuillschen Gesetz[2]). Diese Erscheinungen können nach obigem Befund nicht durch Assoziation erklärt werden.

Die Annahme, daß in Lösungen hochmolekularer Stoffe in beträchtlichem Ausmaß Assoziation auftritt, stützt sich, abgesehen von Analogiebetrachtungen[3]), die nicht beweisend sind, besonders auf die anormalen Viscositätserscheinungen.

[1]) Schulz, G. V., loc. cit. Vgl. auch die Tabellen 1 und 2 sowie Fig. 1.
[2]) Vgl. H. Staudinger und M. Sorkin (Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) im Druck), wo eine Nitrocellulose von fast dem gleichen Molekulargewicht viscosimetrisch durchgemessen ist. [3]) Z. B.: MacBain, Nature (I) **1935**, 1033.

Es ist wiederholt versucht worden, die Abweichungen der Viscosität vom HAGEN-POISEUILLschen Gesetz auf eine Elastizität der Lösungen zurückzuführen, die durch eine Anziehung der gelösten Teilchen aufeinander zustande kommen würde. Demgegenüber wurde von STAUDINGER[1]) die Vorstellung entwickelt, daß die Viscosität in konzentrierteren Lösungen — Gellösungen — von Fadenmolekülen dadurch stark erhöht wird, daß die Moleküle sich in den durch die Strömung hervorgerufenen Rotationsbewegungen gegenseitig stören, ohne daß Assoziation stattfindet. Hierdurch steigt der Strömungswiderstand stärker als linear mit der Konzentration an. Ferner werden die Effekte mit zunehmender Länge der Moleküle immer ausgeprägter (makromolekulare Viscositätserscheinungen).

Die Vorstellung, daß die anomale Strömung auf eine Elastizität der Lösung zurückzuführen sei, wurde besonders von EISENSCHITZ[2]) und PHILIPPOFF[3]) weiter entwickelt, die direkt aus Viscositätsmessungen einen Elastizitätsmodul für Lösungen ausrechnen. Obgleich eine solche Rechnung formal durchaus durchführbar ist, ist gegen die Deutung der EISENSCHITZ-PHILIPPOFFschen Materialkonstante γ als Elastizitätsmodul folgendes einzuwenden. Durch die Messung der Strömungsdoppelbrechung von SIGNER und Mitarbeitern[4]) ist gezeigt worden, daß bei der Strömung hochmolekularer Lösungen die Richtungsverteilung der gelösten Moleküle vom Geschwindigkeitsgefälle abhängig ist. Da die Richtungsverteilung auf den Reibungswiderstand von Einfluß ist[5]), muß hiernach die Viscosität vom Geschwindigkeitsgefälle abhängen. Die zu verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen gehörenden Viscositäten sind demnach in erster Linie ein Ausdruck verschiedener stationärer Zustände der strömenden Lösungen, nicht einer Elastizität, wenn man das Wort in der ursprünglichen Bedeutung nimmt. Man sollte deshalb hier vielleicht eher von pseudoelastischen Erscheinungen sprechen[6]). Eine solche Unterscheidung ist gerade deshalb nötig, weil bei Annäherung an den Gelzustand, also bei hohen Konzentrationen auch echte elastische Effekte zu erwarten sind.

In einer früheren Mitteilung zeigte ich, daß man mit Hilfe eines Korrekturgliedes, das man in die VAN 'T HOFFsche Gleichung einführt, aus osmotischen Messungen bei beliebiger Konzentration Molekulargewichte ausrechnen kann[7]). Die Molekulargewichte, die man so berechnet, sind unabhängig von der Konzentration. Damals wurde von WO. OSTWALD der Einwand gemacht, daß diese Molekulargewichte

[1]) STAUDINGER, H. und MACHEMER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1921. Buch, S. 92. [2]) EISENSCHITZ, R., Kolloid-Z. **64** (1933) 84. [3]) PHILIPPOFF, W., Kolloid-Z. **71** (1935) 1; **75** (1936) 142, 155. PHILIPPOFF, W. und HESS, K., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 237. [4]) SIGNER, R., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 257. SIGNER, R. und GROSS, H., Z. physik. Chem. **165** (1933) 161. Vgl. auch: BOEDER, P., Z. Physik **75** (1932) 258. [5]) STAUDINGER, H. und MACHEMER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1921. STAUDINGER, H., Buch, S. 92ff. Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 391. KUHN, W., Kolloid-Z. **62** (1932) 269. EIRICH, BUNZL und MARGARETHA, Kolloid-Z. **75** (1936) 20. [6]) SCHULZ, G. V., Z. Elektrochem. **43** (1937) **479**. [7]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. Z. angew. Ch. **49** (1936) 863.

keine reelle Bedeutung hätten, da die Teilchengrößen wahrscheinlich abhängig von der Konzentration seien[1]). Nachdem jedoch gezeigt worden ist, daß auch in den höherkonzentrierten Lösungen keine Assoziation stattfindet, ergibt sich, daß die nach der von mir angegebenen Methode ausgerechneten Molekulargewichte durchaus reell sind.

Messungen des osmotischen Druckes, die von anderen Autoren ausgeführt wurden, bestätigen das hier gefundene Ergebnis, sind allerdings wegen ihrer geringeren Genauigkeit für quantitative Berechnungen nicht auszuwerten. So fanden LIEPATOW und PREOBRAGENSKAJA[2]) in Lösungen von Acetylcellulosen bei Erhöhung der Temperatur um 10° keine merkliche Erhöhung des osmotischen Druckes. W. HERZ[3]) fand bei Celliten zwischen 35° und 70° eine Erhöhung des osmotischen Druckes, die im Mittel etwa der Temperaturerhöhung entsprach. Nach Messungen von E. HUSEMANN[4]) an Stärken und Methylstärken in Wasser sowie Stärketriacetaten in Dioxan ist auch bei diesen die relative Erhöhung des osmotischen Druckes ungefähr gleich der relativen Temperaturerhöhung.

III. Verdünnungs- und Lösungswärmen.

Aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes ergibt sich die differentiale Verdünnungswärme q (pro cm^3 Lösungsmittel)[5]) durch folgende Gleichung:

$$q = p - T\frac{dp}{dT}$$

bzw. wenn ΔT klein gegen T ist:

$$q = p\left(1 - \frac{\Delta p/p}{\Delta T/T}\right). \tag{4}$$

Die differentiale Verdünnungs**arbeit** pro cm^3 Lösungsmittel ist gleich dem osmotischen Druck, wenn man in cm^3-Atm. rechnet. In der Tabelle 5 sind diese Werte, die aus den in Tabelle 1 bis 4 angegebenen Messungen ausgerechnet sind, zusammengestellt. Sie sind in cal pro cm^3 Lösungsmittel angegeben. Man erkennt, daß eine positive Verdünnungswärme auftritt, und daß diese sich bei den höheren Konzentrationen der Verdünnungsarbeit annähert. Bei Verminderung der Konzentration nähert sich die Verdünnungswärme schneller als die Verdünnungsarbeit dem Werte 0.

---

[1]) OSTWALD, WO., Z. angew. Ch. **49** (1936) 549. [2]) LIEPATOW und PREOBRAGENSKAJA, Kolloid-Z. **68** (1934) 324. [3]) HERZ, W., Cellulosechem. **15** (1934) 324. [4]) HUSEMANN, E., unveröffentlichte Versuche. [5]) Die Verdünnungswärmen sind positiv gerechnet, wenn Wärme frei wird.

Tabelle 5. **Differentiale Verdünnungsarbeit und Verdünnungswärme** (in cal$\cdot 10^{-5}$ pro cm^3 Lösungsmittel).

Nitrocellulose in Aceton			Polystyrol in Toluol		
c	Verd.-Arbeit	Verd.-Wärme	*c*	Verd.-Arbeit	Verd.-Wärme
10	14·6	2·92	9·9	11·5	2·53
19·8	41·3	18·0	19·6	30·3	11·2
29·5	73·2	39·2	29·0	54·1	25·5

Direkte calorimetrische Messungen der Verdünnungswärme sind bisher nur in höheren Konzentrationen ausgeführt worden, da nur dort die Wärmeeffekte groß genug sind, um mit den üblichen Methoden gemessen werden zu können. Erwähnung verdienen besonders die ausgedehnten Messungen von Okamura[1]) an einer Nitrocellulose in Aceton, Methylacetat, Methylformiat und Nitrobenzol sowie einer Acetylcellulose in Aceton und einer Äthylcellulose in Methylacetat. Es wurden die Wärmemengen gemessen, die bei Verdünnung von 20 bis 30%igen Lösungen auf 1 bis 3% frei wurden. Die so gefundenen Wärmen sind durchweg positiv. Okamura rechnet aus diesen annähernd integralen Verdünnungswärmen hochkonzentrierter Lösungen auch die differentialen Verdünnungswärmen für niedrige Konzentrationen aus, und findet beispielsweise für die Nitrocellulose in Aceton bei etwa 2·5% $6·9 \cdot 10^{-5}$ cal. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als der in Tabelle 5 aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes berechnete. Die Abweichung kommt wohl daher, daß Okamura bei seiner Berechnung eine unzulässig weite Extrapolation vorgenommen hat.

Liepatow und Preobragenskaja[2]) bestimmten calorimetrisch die Lösungswärme von Acetylcellulose in verschieden großen Mengen von Methylacetat. Es ergab sich auch bei diesen Messungen eine positive Wärmetönung. Oberhalb von 0·67 g Lösungsmittel pro Gramm Acetylcellulose fanden sie keine Wärmeeffekte mehr, woraus sie schließen, daß dort auch keine Verdünnungswärme auftritt. Dieser Schluß gilt jedoch nur innerhalb der Fehlergrenze der Apparatur, die offenbar nicht mehr dazu ausreichte, um kleinere Wärmeeffekte zu erfassen[3]).

[1]) Okamura, I., Kolloid-Z. **65** (1933) 175. [2]) Liepatow und Preobragenskaja, Kolloid-Z. **68** (1934) 324. [3]) Während der Korrektur erschien eine Arbeit von C. G. Boissonnas und K. H. Meyer (Helv. chim. Acta **20** (1937) 783) in der nach der gleichen Methode wie hier die Verdünnungswärme von Nitrocellulose in Cyclohexan bestimmt wurde. Die von den Autoren angegebenen Werte liegen sehr nahe bei den in dieser Arbeit für Nitrocellulose in Aceton gefundenen.

Eine Betrachtung aller bisher ausgeführten Messungen legt die Vermutung nahe, daß sich ganz allgemein hochmolekulare Stoffe nur unter positiver Wärmetönung lösen[1]). Eine in einer vorangegangenen Arbeit mitgeteilte Überlegung über die potentielle und kinetische Energie großer Moleküle macht dieses auch aus theoretischen Gründen wahrscheinlich[2]). Ist die potentielle Energie eines Moleküls im gelösten Zustand größer als im ungelösten, so wird der Lösungsvorgang nur dann eintreten, wenn die kinetische Energie der Moleküle groß genug ist, um diese Energieschwelle zu überwinden. Nun steigt mit Anwachsen des Molekulargewichts die potentielle Energie an[3]), während die kinetische Energie vom Molekulargewicht unabhängig ist. Man kommt so zu dem Resultat, daß sich Stoffe mit unendlich großen Molekülen nur in solchen Lösungsmitteln lösen können, in denen ihre potentielle Energie (pro Gramm Substanz gerechnet) größer oder gleich groß wie im ungelösten Zustand ist. Wenn diese sich überhaupt lösen, muß also eine positive Lösungswärme auftreten (im Grenzfall ist sie gleich 0). Jedoch auch für Moleküle von endlicher aber erheblicher Größe werden im allgemeinen nur Lösungsmittel mit positiver Lösungswärme zu finden sein. Nur in Gemischen von Lösungs- und Fällungsmitteln kann man in der Regel die potentielle Energie so genau abstufen, daß auch noch Lösung unter negativer — allerdings geringer — Wärmetönung eintreten kann[4]).

Es ist von Interesse, diese Wärmeeffekte im Zusammenhang mit dem Assoziationsproblem in hochmolekularen Lösungen zu betrachten. Qualitativ gesehen werden positive Lösungs- und Verdünnungswärmen nur dann auftreten, wenn die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels größer sind als die zwischen den gelösten Molekülen (bzw. denen des Lösungsmittels) untereinander. In diesem Fall wird aber auch keine Tendenz der gelösten Moleküle, sich zu assoziieren, vorhanden sein. Auf diesen Zusammenhang von Lösungswärme und Assoziation machte auch K. L. Wolf und Mitarbeiter[5]) in einer Reihe von Arbeiten aufmerksam.

---

[1]) Eirich, F. und Mark, H., Erg. **15** (1936) 1. [2]) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321. [3]) Vgl.: Dunkel, M., Z. physik. Chem. (A) **138** (1928) 42. [4]) Genauere Ausführungen hierüber bei: Schulz, G. V., loc. cit. [5]) Vgl. z. B.: Wolf, K. L., Trans. Faraday Soc. **33** (1936) 179, sowie die weiter unten zitierten Arbeiten.

Ein Vergleich zwischen den kryoskopischen Molekulargewichten und den Lösungswärmen bei niedermolekularen Stoffen bestätigt diese Überlegung. Sieht man die Messungen von BECKMANN, AUWERS, ARRHENIUS usw. durch, so findet man, daß in den Fällen, in denen auf Grund der zu geringen Gefrierpunktserniedrigungen Assoziation anzunehmen ist, auch durchweg negative Lösungswärmen auftreten, während andererseits in den Lösungsmitteln, in denen sich ein Stoff mit positiver Wärmetönung löst, die Assoziation unterbleibt. Die Tabelle 6 enthält einige Beispiele hierfür. Man sieht z. B., daß die Alkohole, die sowohl nach den Gefrierpunktsmessungen als auch nach den Messungen der Molekularpolarisation von K. L. WOLF und Mitarbeitern[1]) in Benzol stark assoziiert sind, sich in diesem mit erheblicher negativer Wärmetönung lösen. Löst man sie dagegen in Eisessig oder Wasser, in denen ihre Lösungswärme schwach negativ oder positiv ist, so tritt keine Assoziation ein. Sogar das nichtpolare Benzol und Naphthalin zeigen Assoziationstendenz, wenn sie in einem Lösungsmittel wie Eisessig gelöst werden, in denen sie stark negative Wärmetönung haben. Beim Naphthalin ließe sich der verhältnis-

Tabelle 6. Zusammenhang zwischen Assoziation (nach kryoskopischen Messungen) und Lösungswärme[2]).

Gelöstes	Lösungsmittel	Assoziation in 0·5 molarer Lösung M (gef.)/M (ber.)	Lösungswärme bei unendl. Verdünnung kcal
Methanol	Wasser	normal	+2·0
„	Benzol	2·05	−3·5
Äthanol	Wasser	normal	+2·55
„	Eisessig	1·1	−0·25
„	Benzol	1·8	−3·7
Aceton	Wasser	normal	+2·75
„	Eisessig	normal	+0·20
„	Benzol	normal	−0·31
Naphthalin	Eisessig	1·12	−4·16
„	Benzol	normal	−0·45
Benzol	Eisessig	1·2	−4·47

[1]) WOLF, K. L. und HEROLD, W., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. WOLF, K. L., PAHLKE, H. und WEHAGE, K., Z. physik. Chem. **28** (1934) 1. HENNINGS, C., Z. physik. Chem. **28** (1935) 267. [2]) Kryoskopische Messungen: ARRHENIUS, S., Z. physik. Chem. **2** (1888) 491. BECKMANN, E., Z. physik. Chem. **2** (1888) 715. AUWERS, K., Z. physik. Chem. **12** (1893) 689. Lösungswärmen: WOLF, K. L. und Mitarbeiter, loc. cit. Critical Tables, V, 1929. S. 148ff.

mäßig geringe Effekt vielleicht auch anders erklären[1]), jedoch beim Benzol muß bereits Assoziation angenommen werden.

Die oft beobachtete Erscheinung, daß niedermolekulare Stoffe häufiger zu große als zu geringe kryoskopische Molekulargewichte geben, hängt damit zusammen, daß sie sich in den meisten Lösungsmitteln unter Aufnahme von Wärme lösen. Von den 281 Lösungswärmen organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln, die beispielsweise in der Tabelle 2 der Critical Tables V (S. 150ff.) zusammengestellt sind, sind 231 negativ und nur 50 positiv (von letzteren 17 in Chloroform). In Benzol, das besonders häufig zu kryoskopischen Bestimmungen benutzt wird, sind alle dort angegebenen Stoffe außer Chloroform mit negativer Lösungswärme löslich.

Brönsted[2]) wies bereits darauf hin, daß höhermolekulare Stoffe bei der Verteilung zwischen zwei Phasen zu extremen Einstellungen neigen. In einer vorangegangenen Arbeit konnte ich diesen Gesichtspunkt für den Lösungsvorgang weiter durchführen[3]). Es ergab sich dabei aus den oben angeführten Überlegungen über die potentielle und kinetische Energie, daß hochmolekulare Stoffe in einem bestimmten Lösungsmittel in der Regel entweder gar nicht oder unbegrenzt löslich sind, was mit der Erfahrung gut in Übereinstimmung steht. Wir können diese Regel vielleicht noch dahin erweitern, daß sich bei hochmolekularen Stoffen eine Assoziationstendenz meist darin äußert, daß ohne die Zwischenstufe von assoziierten Doppel- und Mehrfachmolekülen gleich völlige Unlöslichkeit eintritt.

Bei einigen Stoffen, deren Moleküle sehr verschiedenartige Gruppen mit voneinander abweichenden Lösungsmittelaffinitäten enthalten (wie z. B. unvollständig substituierte Methylcellulosen[4]) und Methylstärken[5])) treten möglicherweise Ausnahmen von dieser Regel auf, indem bei ihnen in Lösungen, deren Konzentration größer als 0·5% ist, Assoziation zu Doppelmolekülen stattfindet.

IV. Die Extrapolation nach der Konzentration 0 und die Ausrechnung der Molekulargewichte.

Wie in früheren Arbeiten besprochen wurde und aus den Tabellen 1 und 2 sowie Fig. 1 dieser Arbeit hervorgeht, ist die van 't Hoffsche Gleichung für den osmotischen Druck in Lösungen makromolekularer

[1]) Vgl.: van Laar, J. J., Z. physik. Chem. (A) **137** (1928) 421. Hildebrand, J. H., Solubility of Non Elektrolytes. New York 1936. [2]) Brönsted, J. N., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 257; **155** (1931) 343; **168** (1934) 381. [3]) Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321. [4]) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. **177** (1937) 453. [5]) Staudinger, H. und Husemann, E., Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195.

Stoffe, wenn diese aus Fadenmolekülen aufgebaut sind[1]), in keiner der Messung zugänglichen Konzentration erfüllt. Um Molekulargewichte aus dem osmotischen Druck zu berechnen, extrapoliert man daher den reduzierten osmotischen Druck (p/c) nach der Konzentration 0 zurück, wie es auch schon BECKMANN[2]) und RAOULT bei ihren kryoskopischen Bestimmungen gemacht haben und rechnet aus diesem Grenzwert nach der Gleichung

$$M = \frac{RT}{\lim\limits_{c \to 0} p/c} \tag{5}$$

das Molekulargewicht aus. Die vom Verfasesr angegebene Methode, aus höheren Konzentrationen Molekulargewichte auszurechnen, benutzt bei der Bestimmung der hierfür notwendigen Konstanten k und ν ebenfalls diesen Grenzübergang[3]). Bei niedermolekularen Stoffen, deren Molekulargewichte meist nach chemischen Methoden nachkontrolliert werden können, bestehen gegen diese Methode keine Bedenken; bei hochmolekularen Stoffen, bei denen die chemischen Kontrollen versagen[4]), ist es jedoch von Wert, die Methode des Grenzübergangs genauer durchzudiskutieren.

Die Behauptung, daß bei Annäherung an die Konzentration 0 die VAN 'T HOFFsche Gleichung gilt, ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß bei diesem Grenzübergang der Zustand der idealen verdünnten Lösung erreicht wird. Nun ist in der für diese gültigen VAN 'T HOFFschen Gleichung der osmotische Druck mit drei Größen, dem Molekulargewicht, der Konzentration und der Temperatur in Beziehung gesetzt. Nachdem, wie bereits gesagt, die Gültigkeit der linearen Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration in der Nähe der Konzentration 0 nicht nachprüfbar ist (da bei den dazu notwendigen kleinen Konzentrationen die Meßgenauigkeit versagt), besteht noch die Möglichkeit, uns durch Nachprüfung der beiden anderen Beziehungen, nämlich der zwischen dem osmotischen Druck und der Temperatur bzw. dem Molekulargewicht, Aufklärung darüber zu verschaffen, ob bei Annäherung an die Konzentration 0 der angenommene Idealzustand erreicht wird.

---

[1]) Vgl.: STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2336. [2]) BECKMANN, E., Z. physik. Chem. **2** (1888) 720. Auf kolloide Lösungen erstmalig angewandt von WO. OSTWALD (Kolloid-Z. **49** (1929) 60). [3]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [4]) Über das Versagen der Endgruppenmethode bei eukolloiden Stoffen vgl. besonders: STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) im Druck.

Nach NERNST[1]) ist eine ideale verdünnte Lösung dadurch charakterisiert, daß in der Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT} \tag{6}$$

die Verdünnungswärme U gleich 0 wird. Da die Verdünnungsarbeit A dem osmotischen Druck proportional ist, ergibt sich daraus, wenn wir noch statt der differentiellen Größen dp und dT die endlichen, aber gegen p und T kleinen Größen Δp und ΔT einführen:

$$\frac{\Delta p/p}{\Delta T/T} = 1, \tag{3}$$

eine Beziehung, die im Abschnitt I direkt aus der VAN 'T HOFFschen Gleichung abgeleitet wurde. Betrachten wir die Tabellen 3 und 4 (Spalte 5) sowie Fig. 2, so sehen wir, daß in der Tat bei Annäherung an die Konzentration 0 dieser Wert innerhalb der Fehlergrenzen erreicht wird. Dieser Befund bedeutet eine wesentliche Sicherung der osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen.

Eine unmittelbare Nachprüfung der Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dem osmotischen Druck im Sinne der Gleichung (5) kann in der Weise vorgenommen werden, daß man die osmotischen Molekulargewichte mit den nach anderen, möglichst unabhängigen Methoden erhaltenen vergleicht. In früheren Arbeiten sind verschiedene derartige Vergleiche durchgeführt worden, die im folgenden noch einmal kurz zusammengestellt seien:

1. Vergleich mit der Ultrazentrifuge: Die Bestimmung des Sedimentationsgleichgewichtes ist zwar vom thermodynamischen Standpunkt aus der Bestimmung des osmotischen Druckes nahe verwandt, jedoch ist die experimentelle Anordnung in beiden Fällen so stark verschieden, daß eine Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden durchaus nicht selbstverständlich ist. Verglichen wurden bisher zwei Polystyrole mit den Molekulargewichten 37000 und 90000, die nach beiden Methoden ausgezeichnet übereinstimmten[2]).

2. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß die Fällbarkeit in polymerhomologen Reihen in sehr charakteristischer und theoretisch durchsichtiger Weise vom Molekulargewicht abhängt. Wir bezeichnen die zur eben beginnenden Fällung eines Stoffes vom Polymerisationsgrad P aus 1%iger Lösung notwendige Konzentration eines bestimmten Fällungsmittels mit γ^*; dann ist

$$\gamma^* = \alpha + \beta/P. \tag{7}$$

[1]) NERNST, W., Theoretische Chemie. Stuttgart 1921. S. 42. [2]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) **336**.

Die Konstanten α und β sind durch die Beziehung des gelösten Stoffs zum Lösungs- und zum Fällungsmittel bestimmt. Es ließ sich an Hand der Messungen von STAUDINGER und HEUER[1]) zeigen, daß eine polymerhomologe Reihe von Polystryolen in zwei Lösungs- und zwei Fällungsmitteln die Beziehung (7) erfüllt, wenn man die osmotischen Molekulargewichte bzw. Polymerisationsgrade einsetzt[2]).

3. Es wurden ferner die osmotischen Molekulargewichte mit den nach dem STAUDINGERschen Viscositätsgesetz erhaltenen verglichen. Es zeigte sich dabei, daß dieser Vergleich in den sehr zahlreichen bisher durchgeführten Meßreihen zu einer guten Übereinstimmung führte[3]).

Wenn es auch nicht möglich ist, mit chemischen Methoden (z. B. durch Endgruppenbestimmung[4])) die Molekulargewichte der eukolloiden Stoffe direkt zu ermitteln, so sind diese doch von grundlegender Bedeutung, zur Entscheidung der Frage, ob die osmotisch bestimmten Teilchengewichte mit den chemischen Molekulargewichten identisch sind. Nach STAUDINGER geht man hierbei so vor, daß man mit dem zu untersuchenden Stoff eine tiefgreifende chemische Umwandlung vornimmt und dann nachmißt, ob hierbei der Polymerisationsgrad erhalten bleibt (Umwandlung in polymeranaloge Produkte). In den letzten Jahren wurden insbesondere an Cellulose, Stärke und Glykogen derartige Umwandlungen (Überführung in Nitrate, Methyläther, Acetate und Verseifung) vorgenommen, mit dem Ergebnis, daß der Polymerisationsgrad dabei erhalten bleibt, ein Beweis dafür, daß die osmotischen und die chemischen Molekulargewichte dieser Stoffe identisch sind[5]).

Wir können alles bisher gesagte dahin zusammenfassen, daß der gelöste Stoff in verdünnten hochmolekularen Lösungen bis zu den

---

[1]) STAUDINGER, H. und HEUER, W., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129. [2]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321. [3]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320; **70** (1937) 1577. STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195. STAUDINGER, H. und DAUMILLER, G., Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219. Vgl. auch: SCHULZ, G. V., Z. Elektrochem. **43** (1937) 479. [4]) STAUDINGER, H., Buch, S. 47. STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937). [5]) Die zuletzt hierüber erschienenen Arbeiten sind bezüglich Cellulose: STAUDINGER, H. und DAUMILLER, G., Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219; bezüglich Stärke: STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195; bezüglich Glykogen: STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Liebigs Ann. Chem. **530** (1937) 1. — Frühere Arbeiten: STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3019; Buch; Z. angew. Ch. **49** (1936) 801.

chemischen Molekülen — den Makromolekülen — aufgespalten ist, und daß auch in den Konzentrationen, in denen bereits starke Abweichungen vom „idealen" Verhalten auftreten, keine merkliche Assoziation eintritt. Bei Annäherung an die Konzentration 0 nähern sich die Lösungen dem Zustand der idealen verdünnten Lösung, allerdings in der Regel ohne ihn bei Konzentrationen, in denen noch genaue Messungen ausführbar sind, zu erreichen.

V. Zur Thermodynamik hochmolekularer Lösungen.

Man kann die hier untersuchten Lösungen als Übergangssysteme auffassen, die zwischen den idealen verdünnten Lösungen einerseits (die allerdings bei hochmolekularen Stoffen in der Regel auf einen unmeßbar kleinen Konzentrationsbereich beschränkt sind) und andererseits den hochkonzentrierten Systemen liegen, in denen der Zustand der Lösung in den der Quellung übergeht. In letzterem treten die makromolekularen Eigenschaften der gelösten Stoffe mit besonderer Deutlichkeit hervor, und er scheint von einfacheren Gesetzmäßigkeiten beherrscht zu sein als die hier untersuchten mittleren Konzentrationen[1]).

Nach W. Nernst[2]) unterscheiden sich ideale verdünnte Lösungen von den ideal konzentrierten in erster Linie hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Temperaturveränderungen. Für erstere ist $U = 0$ und daher

$$A = T\frac{dA}{dt} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta p/p}{\Delta T/T} = 1.$$

Für die letzteren ist $A - U = 0$ und daher

$$\frac{dA}{dT} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta p/p}{\Delta T/T} = 0.$$

Da, wie wir sahen, der Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes mit steigender Konzentration sinkt, ist es durchaus möglich, daß er in dem für den Gelzustand charakteristischen Konzentrationsgebiet (etwa von 10 bis 20% an) gleich 0 wird, und somit hier der Zustand der idealen konzentrierten Lösung erreicht wird. Dieser tritt nach Nernst dann ein, wenn das thermodynamische Verhalten des Systems vorwiegend von Kraftwirkungen der Moleküle aufeinander bestimmt wird[2]). Wie der Verfasser kürzlich zeigen konnte, tritt tatsächlich bei Gelen in Konzentrationen von oberhalb 20% der Mischungsanteil der Entropie gegenüber anderen Einflüssen (Molekularkräften) voll-

---

[1]) Schulz, G. V., Naturwiss. **25** (1937) 346. [2]) Nernst, W., Theoretische Chemie. Stuttgart 1921. S. 42.

ständig zurück[1]). Eine ausführlichere Erörterung dieser Erscheinungen, in der auch auf die hierauf bezüglichen Arbeiten von J. R. KATZ, H. FREUNDLICH und R. FRICKE eingegangen wird, erfolgt demnächst in anderem Zusammenhange.

Für Lösungen, die weder ideal konzentriert noch ideal verdünnt sind, tritt nach HILDEBRAND[2]) eine besondere Vereinfachung dann ein, wenn in ihnen die Entropie des Lösungsmittels den gleichen Wert hat wie in einer idealen Lösung. Solche Lösungen nennt HILDEBRAND „regelmäßige Lösungen" (regular solutions). Im folgenden wird nachgeprüft, ob dieses für die hier behandelten Nitrocellulose- und Polystyrollösungen zutrifft.

Wir gehen aus von der thermodynamischen Gleichung für den osmotischen Druck

$$p v_1 = T \Delta s_1 - \Delta w_1. \tag{8}$$

Hierin bedeuten v_1, s_1 und w_1 partielle molare Größen[3]), und zwar das Molekularvolumen, die molare Entropie und den molaren Wärmeinhalt des Lösungsmittels in der Lösung. Durch Δ wird der Unterschied der betreffenden Größe für das Lösungsmittel im reinen Zustand und in der Lösung bezeichnet. Für „regelmäßige" Lösungen ist nach HILDEBRAND die Entropievermehrung des Lösungsmittels übereinstimmend mit der in einer idealen Lösung, also

$$\Delta s_1 = -R \ln (1 - N_2), \tag{9}$$

worin N_2 der Molenbruch des Gelösten ist. Aus (8) und (9) folgt dann für den osmotischen Druck

$$p_{\text{reg.}} = -\frac{RT}{v_1} \ln (1 - N_2) - \frac{\Delta w_1}{v_1}. \tag{10}$$

Hierin ist $\Delta w_1 / v_1$ die negative Verdünnungswärme q pro cm^3 Lösungsmittel (vgl. Abschnitt III), wenn wir Volumenänderungen beim Verdünnungsvorgang vernachlässigen[4]). Den Logarithmus lösen wir in eine Reihe auf und vernachlässigen die höheren Glieder[5]). Wir erhalten dann für den osmotischen Druck einer regelmäßigen Lösung

$$p_{\text{reg.}} = \frac{RTc'}{M} + q. \tag{11}$$

---

[1]) Naturwiss. 25 (1937) 346. [2]) HILDEBRAND, J. H., Journ. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 66. Solubility of Non Elektrolytes, 1936. S. 65. [3]) Vgl.: LEWIS-RANDALL, Thermodynamik. Wien 1927. [4]) Bei den hier angewandten Verdünnungen entsteht dadurch kein merklicher Fehler. [5]) In hochmolekularen Lösungen ist das wegen der stets sehr kleinen N_2-Werte auch in höheren Konzentrationen ohne weiteres zulässig.

Hierin ist c' die Konzentration des Gelösten in Gramm pro Liter Lösungsmittel, wenn wir RT in Liter-Atm. rechnen. Die Verdünnungswärme q hat bereits die Dimension eines Druckes, da sie als Energie pro cm^3 angegeben ist (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 7. Für ideale und regelmäßige Lösungen berechnete osmotische Drucke verglichen mit den gemessenen (alles in Atm. $\cdot 10^{-3}$).

Lösung	c'	RTc'/M	q	p (regelm.) nach (11)	p (gemessen)
Nitrocellulose in Aceton	10	3·0	1·21	4·21	6·06
	20	6·0	7·42	13·42	17·07
	30	9·0	16·2	25·2	30·3
Polystyrol in Toluol	10	2·75	1·05	3·80	4·75
	20	5·50	4·65	10·15	12·5
	30	8·25	10·5	18·75	22·4

Aus den Daten der Tabellen 1, 2 und 5 sind diese Werte für den osmotischen Druck nach Gleichung (11) ausgerechnet, und in der 5. und 6. Spalte der Tabelle 7 den gemessenen osmotischen Drucken gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß man durch den Ansatz der regelmäßigen Lösung den osmotischen Druck bereits sehr viel besser erfassen kann als durch die VAN T' HOFFsche Gleichung. Es bleibt jedoch eine deutlich außerhalb der Fehlergrenzen liegende systematische Abweichung übrig. Hieraus geht hervor, daß die Abweichungen des osmotischen Druckes von der VAN T' HOFFschen Gleichung nicht allein durch den Anteil der energetischen Wechselwirkung der gelösten Moleküle mit dem Lösungsmittel erfaßt werden können, der unmittelbar als Wärmeeffekt auftritt, sondern daß die hier untersuchten hochmolekularen Lösungen sich auch hinsichtlich ihrer Entropie nicht ideal verhalten.

In der Tabelle 8 ist die „ideale" Entropie (Mischungsanteil) der sich aus den Versuchen ergebenden gegenübergestellt. Den Mischungsanteil können wir mit genügender Annäherung als

$$(\Delta s_1)_{\text{ideal}} = RN_2 \tag{9a}$$

ansetzen, indem wir (9) in eine Reihe auflösen und nur das erste Glied benutzen. Andererseits berechnet sich die wirkliche Entropie aus dem gemessenen osmotischen Drucken nach (8) zu

$$(\Delta s_1)_{\text{real}} = \frac{p v_1 + \Delta w_1}{T}. \tag{8a}$$

Man sieht aus Tabelle 8, daß die Verdünnungsentropie beim Polystyrol etwa 40%, bei der Nitrocellulose etwa 55% über dem idealen

Wert liegt. Um diese zusätzlichen Entropieanteile weiter thermodynamisch zu charakterisieren, wären vor allem sehr genaue Bestimmungen des spezifischen Volumens, der spezifischen Wärme und der Kompressibilität des Lösungsmittels erforderlich[1]).

Tabelle 8. Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der idealen (nach (9a) berechneten) differentialen, molaren Verdünnungsentropie (Δs_1) (in cal pro °C pro Mol Lösungsmittel · 10^{-5}).

Lösung	Konzentration		Differentiale molare Entropie		Differenz
	c' (g/l)	$N_2 \cdot 10^5$	gef. nach (8a)	ber. nach (9a)	
Nitrocellulose in Aceton	10	0·90	2·9	1·8	1·1
	20	1·80	5·9	3·7	2·2
	30	2·70	8·4	5·4	3·0
Polystyrol in Toluol	10	1·18	3·2	2·4	0·8
	20	2·36	6·7	4·7	2·0
	30	3·54	10·0	7·0	3·0

Die bisherigen Messungen erlauben es aber bereits, zwischen verschiedenen Vorstellungen, die man sich über die Natur des starken osmotischen Druckanstieges gemacht hat, Entscheidungen zu treffen. Von HALLER[2]) und später von MEYER und LÜHDEMANN[3]) wurde angenommen, daß der osmotische Druck in Lösungen langkettiger Verbindungen dadurch erhöht wird, daß den Teilen der Moleküle eine eigene Beweglichkeit zukommt[4]). Wäre diese Vorstellung zutreffend, so müßten die hohen osmotischen Aktivitätsfaktoren mit einer entsprechend erhöhten Entropie parallel gehen. Die Versuche zeigen jedoch, daß die Erhöhung der Verdünnungsentropie über den Idealwert verhältnismäßig gering ist. Dem gegenüber geht aus einem Vergleich der 3. und 4. Spalte der Tabelle 7 hervor, daß bereits in Konzentrationen über 2% die Wechselwirkungsenergie zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stärker ins Gewicht fällt als die Entropiezunahme des Lösungsmittels. Eine „Erklärung" der hohen osmotischen Drucke wird daher in erster Linie die energetischen Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem berücksichtigen müssen.

Aus den obigen Gleichungen ergibt sich übrigens ein einfacher Zusammenhang zwischen den Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz und der Temperatur-

---

1) HÜCKEL, E., Z. Elektrochem. **42** (1936) 753. 2) HALLER, W., Kolloid-Z. **56** (1931) 257. 3) MEYER, K. H. und LÜHDEMANN, R., Helv. chim. Acta **18** (1935) 307. 4) Diese Deutung wird von E. HÜCKEL (loc. cit.) aus statistischen Gründen abgelehnt.

abhängigkeit des osmotischen Druckes bei regelmäßigen Lösungen. Durch Einsetzen von (4) in (11) erhält man

$$p = p_{\text{ideal}} + p\left(1 - \frac{\Delta p/p}{\Delta T/T}\right).$$

Führen wir den osmotischen Aktivitätsfaktor

$$f_{\text{osm}} = p/p_{\text{ideal}}$$

ein, so ergibt sich

$$\frac{\Delta p/p}{\Delta T/T} = \frac{1}{f_{\text{osm}}}. \tag{12}$$

Ein Vergleich der letzten Spalten der Tabellen 1 und 3 bzw. 2 und 4 zeigt wieder, daß Gleichung (12) mit einer gewissen Annäherung erfüllt ist, daß jedoch noch Abweichungen außerhalb der Fehlergrenze bestehen bleiben.

Es ist auffallend, daß große positive Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz nur bei hochmolekularen Stoffen vorkommen. Bisher sind zwei Versuche gemacht worden, diese Abweichungen mit den Lösungserscheinungen niedermolekularer Stoffe in Beziehung zu bringen. Sie seien noch besprochen, um einen möglichst vollständigen Überblick über den gegenwärtigen Stand der hier behandelten Probleme zu geben.

KRATKY und MUSIL[1]) verglichen in einer kürzlich erschienenen Arbeit den Absolutbetrag der Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz mit dem Absolutbetrag des osmotischen Druckes. Es zeigt sich dabei, daß der Anteil des osmotischen Druckes, der auf das Energieglied in Gleichung (8) sowie auf die „zusätzlichen Entropieglieder" entfällt, bei hoch- und niedermolekularen Stoffen größenordnungsmäßig übereinstimmt. Da jedoch der Mischungsanteil der Entropie (9), der den osmotischen Druck nach VAN 'T HOFF bestimmt, in gleichkonzentrierten Lösungen mit steigendem Molekulargewicht immer kleiner wird, treten dann die Abweichungen prozentual immer stärker in Erscheinung. Hier liegt zweifellos ein sehr interessanter Beitrag zur Frage der Abweichungen vom idealen Verhalten vor. Allerdings haben diese Überlegungen noch zu keinem quantitativen Ansatz führen können, da das Molekulargewicht, wie zahlreiche Versuche zeigen[2]), doch noch einen stärkeren Einfluß auf die Abweichungen hat, als nach den bisher von KRATKY und MUSIL durchgeführten Vorstellungen zu erwarten ist.

---

[1]) KRATKY, O. und MUSIL, A., Z. Elektrochem. **43** (1937) 326. [2]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195. STAUDINGER, H. und DAUMILLER, G., Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 237. Die Versuche von E. H. BUCHNER und H. E. STEUTEL (Ak. van Wetensch. **36** (1933) 2) sind nicht genügend genau, um die bei KRATKY und MUSIL ausgesprochenen Schlüsse aus ihnen ziehen zu können.

Einen anderen Weg bei der Behandlung der Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz schlug der Verfasser ein, indem er dieselben durch eine Volumkorrektur zu erfassen suchte. Die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes wurde dementsprechend durch die vereinfachte VAN DER WAALSsche Gleichung[1]) zum Ausdruck gebracht:

$$p = \frac{RTc}{M(1 - cs)}. \tag{13}$$

Hierin ist s der Anteil der Volumkorrektur, der auf 1 g des gelösten Stoffes entfällt (spezifisches Kovolumen). Letzteres ist wieder vom osmotischen Druck abhängig. Hierfür gilt dieselbe Gleichung, die FREUNDLICH und POSNJAK[2]) für den Quellungsdruck abgeleitet haben:

$$p = ks^{-\nu}, \tag{14}$$

wobei an Stelle des Quellungsdruckes den osmotischen Druck und statt des spezifischen Quellungsvolumens das spezifische Kovolumen einzusetzen ist. Die zum Teil sehr hohen Werte, die sich aus den Versuchen für s ergeben, werden dahin gedeutet, daß große Mengen von Lösungsmittel mit Hilfe VAN DER WAALSscher Kräfte von den gelösten Molekülen gebunden werden. Wenn auch vorläufig diese Vorstellungen noch nicht molekularstatistisch durchgerechnet worden sind, was an sich wünschenswert wäre, so sind aus ihnen doch eine Reihe quantitativer Beziehungen entwickelt worden, die in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Versuchsdaten stehen. Beim Übergang zu kleinen Molekulargewichten verschwinden nach den Gleichungen (13) und (14) die Abweichungen in Übereinstimmung mit der Erfahrung[3]).

Durch die Gleichungen (13) und (14) konnte die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration sehr genau erfaßt und die Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz mit Hilfe zweier vom Molekulargewicht unabhängiger Materialkonstanten (k und ν) berechnet werden. Auf Grund dieser Beziehungen war es möglich, wesentlich genauer als bisher die Molekulargewichte aus osmotischen Messungen zu berechnen. Weiter gelingt es, durch sie den osmotischen Druck mit dem Quellungsdruck zu verbinden, so daß die Konzentrationsabhängigkeit dieser Größen von etwa 0·1 bis 60% quantitativ erfaßt werden kann[4]). Aus Gleichung (14) läßt sich ferner ein an-

[1]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 237; **159** (1932) 374; **160** (1932) 409; **176** (1936) 317. [2]) FREUNDLICH, H. und POSNJAK, E., Kolloid-Beih. **3** (1912) 442. [3]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1937) 330. [4]) SCHULZ, G. V., Naturwiss. **25** (1937) 346.

genäherter Ansatz für die Kräfte zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel entwickeln. Die hiernach berechneten Kräfte sind von derselben Größenordnung wie die LONDONschen Dispersionskräfte zwischen kleineren organischen Molekülen[1]).

Eine Verbindung thermodynamischer mit kinetischen und modellmäßigen (und daher zunächst hypothetischen) Vorstellungen ist bei der Erforschung der charakteristischen Eigenschaften hochmolekularer Lösungen vorläufig nicht zu entbehren[2]). Deshalb erscheint es mir weder als richtig noch als förderlich für die Entwicklung dieses Gebietes, wenn in neueren thermodynamischen Arbeiten gegen kinetische Deutungen des osmotischen Druckes grundsätzlich Stellung genommen wird. Hierbei wird meist nicht berücksichtigt, daß bereits erfolgreiche Arbeiten von L. BOLTZMANN[3]), O. STERN[4]), G. JÄGER[5]) u. a.[6]) über die kinetische Theorie des osmotischen Druckes existieren, und daß ferner der Thermodynamik gerade in komplizierten Fällen keineswegs eine restlose Klärung der Vorgänge in Lösungen gelungen ist und wohl auch grundsätzlich ohne Zuhilfenahme außerthermodynamischer Gedankengänge nicht gelingen kann. Daß übrigens weitgehende Analogien in kinetischer Hinsicht zwischen einem Stoff im gelösten und im gasförmigen Zustand bestehen, wird gerade aus der neueren Entwicklung der Reaktionskinetik sehr deutlich, wo in vielen Fällen — sogar bis auf die speziellen Werte der Konstanten — die für Gasreaktionen gültigen Stoßansätze auf die Reaktionen in Lösung angewandt werden können[7]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Untersuchung durch Bereitstellung von Mitteln sowie durch ein Forschungsstipendium unterstützte, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

---

1) SCHULZ, G. V., Naturwiss. **24** (1936) 589; sowie die vorangegangenen Arbeiten. 2) Vgl. z. B. auch: KRATKY, O. und MUSIL, A., Z. Elektrochem. **43** (1937) 326. 3) BOLTZMANN, L., Z. physik. Chem. **6** (1890) 474. 4) STERN, O., Z. physik. Chem. **81** (1913) 441. 5) JÄGER, G., Z. physik. Chem. **93** (1919) 275. 6) Von neueren Arbeiten ist besonders die von K. F. HERZFELD (Physik. Z. **38** (1937) 58) zu erwähnen. 7) Vgl. z. B.: MOELWYN-HUGHES, E. A., The Kinetics of Reaktions in Solution. Oxford 1933. RABINOWITSCH, E. und WOOD, W. C., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1381.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe.

(Pyrromethene und Bilirubinoide.)

Von

Franziska Pruckner und **A. Stern.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 37.)

Bei der Untersuchung der Absorption einiger Pyrromethene ergab sich ein für diese Körper charakteristisches zweibandiges Absorptionsspektrum. Einführen von Alkylgruppen ins Pyrromethensystem verursacht eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden. Durch Einführen von Carbäthoxygruppen wird ebenfalls eine Rotverschiebung hervorgerufen, die jedoch stark von der Stellung der Carbäthoxygruppen abhängt, so daß isomere Di-carbäthoxy-pyrromethene auf Grund des Unterschieds ihrer Absorptionsspektren zu erkennen sind und die Lage der Carbäthoxygruppen festgestellt werden kann. Oxygruppen bewirken eine Blauverschiebung. Die Salze bzw. Komplexsalze der Pyrromethene haben ebenfalls Absorptionsspektren mit zwei Banden (in dem von uns bis jetzt untersuchten Spektralbereich), die indessen bedeutend schärfer ausgeprägt und gegenüber denen der freien Basen wesentlich erhöht sind. Dabei zeigt sich, daß die Lichtabsorption innerhalb der verschiedenen Salze der Pyrromethene nur wenig von der Art der Säure, die zur Salzbildung verwendet wurde, abhängt und die spektrale Veränderung in der Hauptsache durch die Salzbildung selbst hervorgerufen wird.

Ferner werden die Absorptionsspektren einiger Bilirubinoide beschrieben, und zwar solcher, denen Grundgerüste zukommen, in welchen der maßgebende Chromophor eins oder mehrere nicht in Konjugation zueinander stehende Pyrromethensysteme sind. So ist die Absorptionskurve des Urobilins vollkommen ähnlich derjenigen der Pyrromethene und nur nach Rot verschoben. Die Absorptionskurve des Mesobilirubins ist gegenüber der des Urobilins nach Blau verschoben infolge des Einflusses der beiden Oxygruppen, die sich hier an Pyrroleninkernen befinden. Auf Grund der Blauverschiebung, die *OH*-Gruppen im Pyrromethensystem bewirken, kann gezeigt werden, daß diese sich an Pyrroleninkernen befinden. Bei Salzbildung tritt die gleiche spektrale Veränderung auf wie bei der Salzbildung der Pyrromethene, woraus auf das Vorhandensein von Pyrromethenstruktur in den Grundsystemen des Urobilins (Bili-en-system) und Mesobilirubins (Bili-dien-system) geschlossen werden kann. Damit ist die durch den Reaktionsmechanismus bei der Synthese der Mesobilirubine bzw. Urobiline vorgegebene Doppelbindungsanordnung bestätigt. Glaukobilin hat ein Grundsystem aus drei Pyrroleninkernen und einem Pyrrolkern (Bili-trien-system) und damit ein dem Typ nach vollkommen verändertes Absorptionsspektrum, dessen Maxima gegenüber denen der Absorptionsspektren der Körper mit anderen Grundsystemen beträchtlich nach kürzeren Wellen verschoben sind. An Hand der Absorptionsspektren kann demnach auch festgestellt werden, ob in einem Bilirubinoid Pyrromethenstruktur vorliegt (bzw. gehäufte Pyrromethenchromophore) oder ob andere Bindungsverhältnisse bestehen.

In Verbindung mit unseren Untersuchungen über die Lichtabsorption der Porphyrine haben wir nun auch die Bestimmung der Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe in Angriff genommen, und zwar zunächst solcher Körper, die zwei oder mehrere Pyrrolkerne in einer Kette angeordnet besitzen wie die Pyrromethene und Bilirubinoide. Diese Farbstoffe stehen in enger Beziehung zu den Porphyrinen. Die Pyrromethene stellen das Ausgangsmaterial für Porphyrinsynthesen dar[1]) und man kann die Porphyrine als zwei Pyrromethene auffassen, die ringförmig durch zwei Methingruppen miteinander verbunden sind, wobei allerdings ein Kern (IV) des entstehenden Porphinsystems eine Strukturänderung erfährt[2]) Der Zusammenhang der Bilirubinoide mit den Porphyrinen geht am deutlichsten daraus hervor, daß im Bilirubin selbst die Anordnung der Seitenketten prinzipiell mit der im Hämin (und Chlorophyll) übereinstimmt und dieses physiologisch aus Hämin durch Herausoxydieren der α-Methinbrücke unter Bildung von zwei Oxygruppen an den Pyrrolkernen I und II entsteht[3]). Allgemein kann man die Bilirubinoide als Porphyrine auffassen, welche an einer Methinbrücke aufgespalten sind.

Während die Pyrromethene Kunstprodukte sind, die von H. Fischer und Mitarbeitern in großer Anzahl synthetisiert wurden, sind die Bilirubinoide in der Natur weit verbreitet und für Medizin und Biologie von großer Bedeutung. Es ist daher wünschenswert, die Spektren dieser Körper einer systematischen Untersuchung zu unterziehen, um festzustellen, wie weit sie zur Aufklärung konstitutioneller Probleme herangezogen werden können und um weiterhin die Beziehungen zwischen den Spektren der Porphyrine einerseits und denen der Pyrromethene und Bilirubinoide andererseits festzulegen.

Die Spektren der Pyrromethene sind noch nicht untersucht, dagegen die einiger Bilirubinoide, worauf wir bei der Besprechung der einzelnen Spektren näher eingehen werden. Die meisten Pyrromethene und Bilirubinoide besitzen erst ab $\lambda < 550\,m\mu$ eine merkliche Absorption. In dem von uns untersuchten Gebiet $\lambda \lessgtr^{700}_{240}\,m\mu$

[1]) Fischer, H. und Klarer, J., Liebigs Ann. Chem. **446** (1926) 178 und zahlreiche Arbeiten in Liebigs Ann. Chem. [2]) Siehe die Strukturformel des Porphinsystems: Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429, Fig. 8. [3]) Siedel, W. und Fischer, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **214** (1932) 153. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß auch die Photooxydation der Porphyrine an den Methinbrücken angreift und anscheinend über die Stufe der Dioxy-porphyrine verläuft (Stern, A. und Deželić, M., Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 275.

Tabelle 1. **Extinktionskoeffizienten und Lage der Bandenmaxima einiger Pyrrolfarbstoffe in Dioxan.**

Nr.	Substanz	Maximum 0		Maximum 1	
		λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε
1	3, 5, 3′, 5′-Tetramethylpyrromethen	436	4·54	—	—
2	3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-4, 4′-diäthyl-pyrromethen	442	4·32	(316	3·4)
3	3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-4, 4′-diäthyl-pyrromethen-hydrobromid	486	4·81	374	3·67
4	3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-4, 4′-diäthyl-pyrromethen-perchlorat	485	4·92	367	3·60
5	3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-4, 4′-diäthyl-pyrromethen-*Zn*-salz	503	5·18	375	3·88
6	3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-4, 4′-dicarbäthoxy-pyrromethen	452	4·65	—	—
7	4, 5, 4′, 5′-Tetramethyl-3, 3′-dicarbäthoxy-pyrromethen	482	4·50	324	3·65
8	5, 5′-Dimethyl-3, 3′-diphenyl-4, 4′-dibenzoyl-pyrromethen	484 466	5·02 5·00	284	4·46
9	Mesobilirubin-IX α-dimethylester	426	4·86	296	3·42
10	Glaukobilin-IX α-dimethylester	363	4·67	309	4·25
11	Urobilin-IX α	452	4·42	330	3·56
12	Urobilin-IX α-hydrochlorid	494 468	4·65 4·43	382	3·82

liegen die charakteristischen Banden ihrer Spektren zwischen 550 mμ und 300 mμ. Die Messungen wurden nach der photographischen Methode von G. Scheibe[1]) ausgeführt und in dem Gebiet $\lambda > 470$ mμ noch durch Vergleichsmessungen im Spektralphotometer von König-Martens ergänzt[2]). Zum Vergleich mit den Porphyrinen haben wir zunächst sämtliche Substanzen in Dioxan gemessen. Messungen in anderen Lösungsmitteln zur Feststellung der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption dieser Körper bzw. der aus ihr möglichen näheren Charakterisierung der Banden sind in Arbeit. Die zur Messung verwendeten Präparate waren vollkommen rein[3]).

[1]) Scheibe, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1355; **59** (1926) 1321.
[2]) Die Übereinstimmung für die mit beiden Methoden erhaltenen Extinktionswerte betrug in log ε: 2%. In einigen im folgenden noch näher besprochenen Fällen lagen die Werte für die Bandenmaxima weiter auseinander. [3]) Die Reinheit wurde stets durch Elementaranalyse und Schmelzpunkt geprüft (Halogenfrei, Aschefrei).

Der Grundkörper sämtlicher Pyrromethene, das Pyrromethen, ist noch nicht bekannt [Formel (1)][1]). Um den durch Substitution

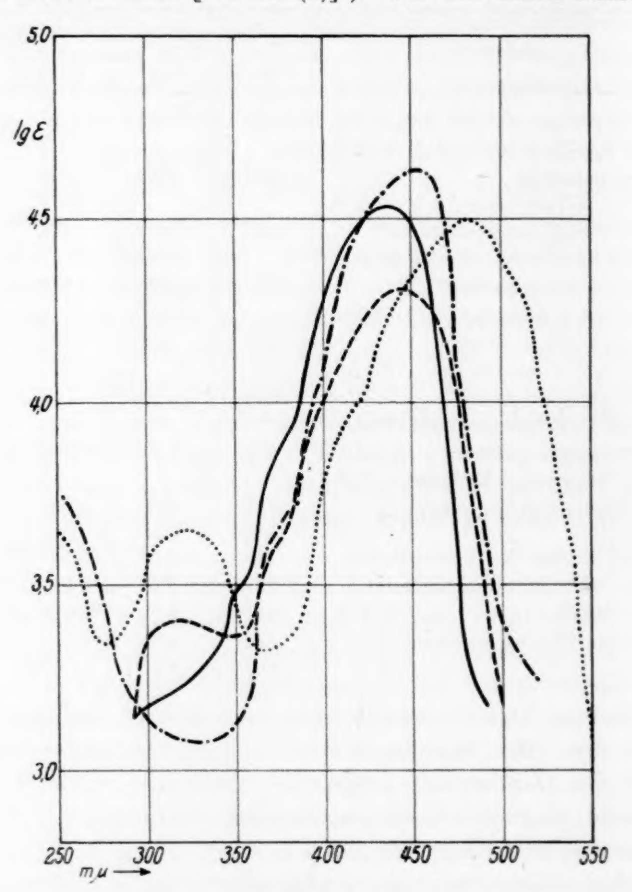


Fig. 1.

——— 3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-pyrromethen
----- 3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-4, 4′-diäthyl-pyrromethen
-·-·- 3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-4, 4′-dicarbäthoxy-pyrromethen
······ 4, 5, 4′, 5′-Tetramethyl-3, 3′-dicarbäthoxy-pyrromethen
} in Dioxan.

mit Alkylgruppen im Pyrromethensystem verursachten Einfluß auf die Lichtabsorption zu untersuchen, sind wir daher zunächst vom 3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-pyrromethen ausgegangen. Sein Absorptions-

[1]) Im Pyrromethen selbst sind die Stellen 3,4,5,3′,4′,5′ der Formel (1) mit Wasserstoffatomen besetzt.

spektrum zeigt **eine** Bande im Blau, die sich weit ins Ultraviolett erstreckt. Führt man in die freien 4,4′-Stellungen dieses Pyrromethens formal je eine Methylgruppe ein, so kommt man zum 3,5,3′,5′-Tetramethyl-4,4′-diäthyl-pyrromethen (Krypto-pyrromethen)[1]. Dessen Absorptionsspektrum besitzt nun zwei Banden. Das Maximum der Hauptbande ist um 6 mμ nach Rot verschoben und der molare Extinktionskoeffizient hat sich vermindert. Die zweite Bande bei etwa 316 mμ ist breit und wenig ausgeprägt (Fig. 1).

Formel 1.

Es zeigt sich also, daß durch Einführen von Alkylgruppen ins Pyrromethensystem der gleiche Effekt auf die Lichtabsorption hervorgerufen wird, wie bei deren Einführen ins Porphinsystem[2]. Auch dort findet eine Rotverschiebung des Maximums der Ultraviolettbande statt und eine starke Verminderung ihres Extinktionskoeffizienten, wie wir am Beispiel der Absorptionsspektren des Porphins und des Ätioporphyrins gezeigt haben[3]. Ob das Auftreten der zweiten Bande, im bis jetzt untersuchten Ultraviolettbereich, die alle in dieser Arbeit bestimmten Absorptionsspektren des hexa-substituierten Pyrromethene besitzen, erst bei vollkommener (hexa-) Substitution erfolgt, wie nach den vorliegenden Messungen zu schließen wäre, kann erst geprüft werden, wenn Di- und Tri-alkylpyrromethene zugänglich sein werden.

Um den Einfluß zweier Carbäthoxygruppen im Pyrromethensystem auf die Lichtabsorption zu untersuchen, haben wir das Absorptionsspektrum des 3,5,3′,5′-Tetramethyl-4,4′-dicarbäthoxypyrromethens bestimmt. Dieses unterscheidet sich vom 3,5,3′,5′-

---

1) Fischer, H., Halbig, P. und Walsch, B., Liebigs Ann. Chem. **452** (1927) 296. 2) Auch hier zeigt sich, daß diese Rotverschiebung durch den Einfluß von Alkylgruppen allgemein bei „aromatischen Systemen" auftritt (wie bei den Benzolderivaten), worauf wir anläßlich der Untersuchung der Wirkung solcher Substituenten auf die Absorption der Porphyrine bereits hingewiesen haben (Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 412). 3) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 387. Über die Veränderung der Spektren der Porphyrine im Sichtbaren bei Substitution mit Alkylgruppen siehe: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

Tetramethyl-pyrromethen dadurch, daß die freien 4,4′-Stellungen desselben durch Carbäthoxygruppen substituiert sind. Das Absorptionsspektrum dieses Pyrromethens zeigt zwei Banden[1]). Das Maximum der Bande 0 ist gegenüber dem der Bande 0 des Absorptionsspektrums des 3,5,3′,5′-Tetramethyl-pyrromethens stark nach Rot verschoben, und zwar um 16 mμ, gegenüber dem der Bande 0 des 3,5,3′,5′-Tetramethyl-4,4′-diäthylpyrromethens (eines hexa-alkyl-substituierten Pyrromethens) um etwa 10 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient des Maximums dieser Bande hat sich gegenüber denselben der entsprechenden Bandenmaxima der Spektren der zum Vergleich herangezogenen beiden Pyrromethene erhöht (Fig. 1). Die zweite Bande dieses Spektrums unterhalb 250 mμ (Fig. 1) wurde noch nicht ausgemessen.

Das 4,5,4′,5′-Tetramethyl-3,3′-dicarbäthoxy-pyrromethen ist mit dem soeben beschriebenen 3,5,3′,5′-Tetramethyl-4,4′-dicarbäthoxy-pyrromethen isomer. Diese beiden isomeren Pyrromethene unterscheiden sich nur in der Stellung der beiden Carbäthoxygruppen, die bei ersterem sich innerhalb der Methinbrücke des Pyrromethensystems befinden (3,3′), während sie bei letzterem in 4,4′-Stellung haften. Die Absorptionsspektren dieser beiden Isomeren unterscheiden sich außerordentlich. Das Maximum der Bande 0 des Absorptionsspektrums des 4,5,4′,5′-Tetramethyl-3,3′-dicarbäthoxy-pyrromethens ist gegenüber dem Maximum des isomeren Pyrromethens bedeutend nach Rot verschoben, um etwa 30 mμ, der molare Extinktionskoeffizient hat sich vermindert. Außerdem ist die Bande viel breiter. Bande 1 ist ebenfalls nach Rot verschoben und befindet sich bei etwa 324 mμ, während Bande 1 des Absorptionsspektrums des isomeren Pyrromethens sich, wie erwähnt, unterhalb 250 mμ befindet. Es tritt noch eine Bande unterhalb 250 mμ auf, die nicht ausgemessen wurde (Fig. 1).

So zeigt sich, daß durch Einführen von zwei Carbäthoxygruppen ins Pyrromethensystem die Bande 0 der entsprechenden Absorptionsspektren nach Rot verschoben wird und diese Bande gegenüber derselben der Absorptionsspektren nur mit Alkylgruppen substituierter Pyrromethene erhöht wird. Die Lage der anderen Banden sowie die

[1]) Zur Vereinfachung des Vergleichs dieser Spektren mit denen der Porphyrine bezeichnen wir in folgendem die stets auftretende hohe Ultraviolettbande, die dem Sichtbaren am nächsten bzw. im Blau liegt, als Bande 0, und numerieren von hier aus nach fallenden λ-Werten willkürlich weiter mit 1, 2 usw.

Rotverschiebung und Erhöhung der Bande 0 hängt wesentlich von der Stellung der beiden Carbäthoxygruppen im Pyrromethensystem ab. Es ist daher möglich, mittels der Absorptionsspektren derartige Isomere ohne weiteres zu unterscheiden und die Stellung der Carbäthoxygruppen festzustellen.

Die Wirkung der Carbäthoxygruppen auf die Lichtabsorption scheint im Pyrromethensystem ähnlich zu sein wie im Porphinsystem. Wir konnten zeigen, daß durch den Einfluß einer Carbomethoxygruppe die Ultraviolettbande der Porphyrinspektren nach Rot verschoben und erhöht wird[1]). Die Lage und Intensität der Banden im Sichtbaren hängt bei den Porphyrinspektren ebenfalls von deren Stellung im Porphinsystem (an Kern I und II oder I und III) wesentlich ab[2]).

Hier wird von Interesse sein, ob sich bei isomeren alkylsubstituierten Pyrromethenen ähnliche Unterschiede in den Absorptionsspektren zeigen wie bei den mit Carbäthoxygruppen substituierten isomeren Pyrromethenen bzw. bei den teilweise alkylsubstituierten isomeren Porphyrinen[3]). Möglicherweise lassen sich auf Grund der großen spektralen Unterschiede bei Isomeren mit verschiedener Stellung besonderer Gruppen im Pyrromethensystem Aussagen darüber machen, welcher Kern des Pyrromethensystems bei gegebener Substitution Pyrroleninstruktur besitzt [Kern I oder II, Formel (1)][4]).

Wir haben noch ein Pyrromethen untersucht, das zwei Phenyl- und zwei Benzoylgruppen enthält, das 5,5'-Dimethyl-3,3'-diphenyl-4,4'-dibenzoyl-pyrromethen. Der Vergleich seines Absorptionsspektrums mit dem eines nur mit Alkylgruppen substituierten Methens

---

[1]) Vergleich von Ätioporphyrin und Rhodoporphyrin-XV-dimethylester: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 388. [2]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 427. [3]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 50. [4]) Betrachtet man die Formel (1), so wären bei der Annahme, daß kein „aromatischer Ausgleich" besteht (Oszillation) bei gegebener Substitution zwei Isomere möglich, derart, daß einmal Kern I oder Kern II Pyrroleninstruktur besitzt (*N*-Isomere) (Fischer, H. und Loy, E., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **128** (1923) 63. Siehe auch: Corvin, A. H. und Quattlebaum, W. M., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1081.) Wir nehmen jedoch auf Grund der Ergebnisse der Untersuchungen über die Lichtabsorption und Konstitution der Porphyrine an, daß auch hier bei den Pyrromethenen die Substituenten die Struktur der Kerne bestimmen dergestalt, daß sich die Pyrroleninstruktur an dem Kern bildet, an welchem sich eine besondere Gruppe befindet, die die Stabilität des Gesamtsystems erhöht (*CO*-, *OH*-Gruppen u. a.). Diese Anschauung wird weiter unten durch die bei den Bilirubinoiden und Oxy-pyrromethenen auf Grund der Absorption sich ergebenden Zusammenhänge weiter gestützt.

(3, 5, 3′, 5′-Tetramethyl-4, 4′-diäthyl-pyrromethen) ist in Fig. 2 gegeben. Es zeigt sich, daß die Bande 0 aufgespalten ist, die beiden Maxima liegen bei 484 mμ und 466 mμ. Die Bandenmaxima sind gegenüber dem Maximum der Bande 0 des Absorptionsspektrums des

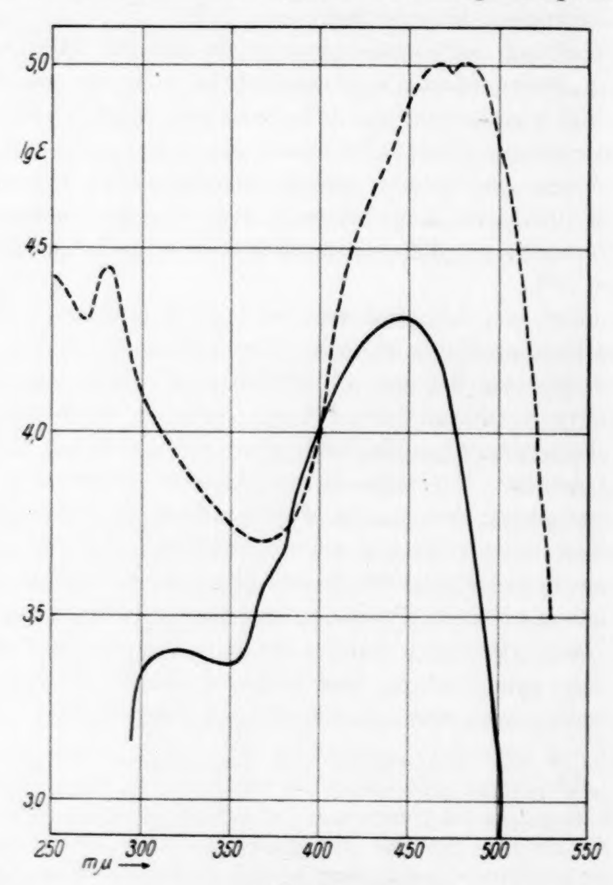


Fig. 2.

----- 5, 5′-Dimethyl-3, 3′-diphenyl-4, 4′-dibenzoyl-pyrromethen } in Dioxan.
——— 3, 5, 3′ 5′-Tetramethyl-4, 4′-diäthyl-pyrromethen

hexa-alkylierten Pyrromethens nach Rot verschoben und stark erhöht. Die als dritte Bande bei 284 mμ im Absorptionsspektrum des 5, 5′-Dimethyl-3, 3′-diphenyl-4, 4′-dibenzoyl-pyrromethens erscheinende Bande ist vermutlich die erste Teilbande des hier auftretenden Bandensystems des Benzolchromophors.

So wie die Porphyrine sind die Pyrromethene befähigt, mit Säuren Salze und mit Metallen Komplexsalze zu bilden. Die Salzbildung tritt am Stickstoffatom des Pyrroleninkerns des Pyrromethensystems ein. Die Metallkomplexe entstehen durch Substitution des Wasserstoffatoms am Pyrrolkern des Pyrromethens [Formel (1)] derart, daß je ein Wasserstoffatom zweier Pyrromethene ersetzt wird unter gleichzeitiger Restvalenzbildung an den beiden Stickstoffatomen der Pyrroleninkerne.

Die Veränderung der Lichtabsorption der Pyrromethene bei Salz- bzw. Komplexsalzbildung war von besonderem Interesse. Wir haben sie zunächst an einem nur mit Alkylgruppen substituierten Pyrromethen näher untersucht, da hier keine Komplikationen durch die Seitengruppen zu erwarten sind.

Das Absorptionsspektrum des Krypto-pyrromethens[1]) besitzt, wie gezeigt, zwei Banden. Durch Salzbildung mit Bromwasserstoffsäure erhält man das Krypto-pyrromethen-hydrobromid. Das Absorptionsspektrum dieses Hydrobromids besitzt ebenfalls zwei Banden, deren Maxima jedoch gegenüber den entsprechenden Banden des Absorptionsspektrums des freien Pyrromethens stark nach Rot verschoben sind, und zwar Bande 0 um 44 mμ und Bande 1 um etwa 58 mμ. Bande 1 ist bedeutend besser ausgeprägt und zwischen Bande 0 und 1 befindet sich ein gut ausgeprägtes Minimum bei etwa 406 mμ. Die Halbwertsbreite der Bande 0 hat abgenommen. Bande 0 ist erheblich schärfer geworden. Außerdem haben sich beide Banden stark erhöht (Fig. 1)[2]). Der gleiche Effekt ist zu beobachten, wenn man die Absorptionskurve des Krypto-pyrromethens mit der des Krypto-pyrromethen-perchlorats betrachtet. Vergleicht man weiterhin die Absorptionskurve des Krypto-pyrromethen-hydrobromids mit der des Krypto-pyrromethen-perchlorats, so zeigt sich, daß beide nur wenig voneinander verschieden sind. Die einander entsprechenden Banden 0 liegen praktisch an gleicher Stelle und die molaren Extinktionskoeffizienten ihrer Maxima sind relativ nur wenig verschieden.

---

[1]) Krypto-pyrromethen = 3,5,3′,5′-Tetramethyl-4,4′-diäthyl-pyrromethen.

[2]) Die Höhe der Bande 0 dieser Salze (vor allem die des Perchlorats) sinkt bei längerer Belichtung. Wir haben daher in den Tabellen bei diesen Substanzen die mit dem Spektralphotometer von König-Martens gemessenen Maxima angegeben, weil hier die Intensität des zur Messung verwendeten Lichts geringer ist als bei der photographischen Methode und bei häufigem Wechsel der Küvetten dieser Belichtungseffekt ausgeschaltet werden kann.

Bande 1 des Absorptionsspektrums des Krypto-pyrromethen-hydrobromids ist gegenüber der Bande 1 derjenigen des Krypto-pyrromethen-perchlorats um etwa 7 mμ nach längeren Wellen verschoben. Die Höhe der beiden Banden ist nicht sehr verschieden. Die Lichtabsorption wird innerhalb der verschiedenen Salze der Pyrromethene demnach nur wenig von der Art der Säure, welche zur Salzbildung verwendet wurde, beeinflußt, die beobachtete große Veränderung der Absorption gegenüber der des Krypto-pyrromethens wird in der Hauptsache durch die Salzbildung selbst hervorgerufen.

Die Veränderung, welche die Hauptbande (0) der Absorptionsspektren der Pyrromethene bei der Salzbildung erfährt, ist der Veränderung der Ultraviolettabsorption der Porphyrine bei der Salzbildung mit derartigen Säuren sehr ähnlich. Die Ultraviolettbande wird auch hier durch Einfluß der Salzbildung an den Pyrroleninkernen des Porphinsystems nach Rot verschoben und stark erhöht[1]), wobei die Bande beträchtlich schmäler und schärfer wird als die breite Bande der Ultraviolettspektren der freien Porphyrine[2]).

Die Absorptionskurve des Zink-Komplexsalzes des Krypto-pyrromethens besitzt wie die des Krypto-pyrromethens selbst zwei Banden. Sie sind gegenüber denen des freien Krypto-pyrromethens sehr stark erhöht, vor allem ist Bande 0 viel schärfer ausgeprägt und schmäler. Die Bandenmaxima sind stark nach Rot verschoben, Bande 0 um 61 mμ und Bande 1 um etwa 59 mμ. Zwischen Bande 0 und Bande 1 liegt ein gut ausgeprägtes Minimum bei etwa 416 mμ (Fig. 3)[3]).

Die Veränderung der Absorption, welche bei der Komplexsalzbildung der Pyrromethene zu beobachten ist, hat gewisse Ähnlichkeit mit der bei der Komplexsalzbildung der Porphyrine im Ultraviolett auftretenden spektralen Veränderung. Die Ultraviolettbande der Porphyrin-Komplexsalze ist gegenüber derselben der freien Porphyrine

---

[1]) Dhéré, Ch. und Bois, E., siehe: Bois, E., Canadian Chem. Metallurg. 11 (1927) 261. [2]) Im Sichtbaren ist die spektrale Veränderung, hervorgerufen durch die Salzbildung bei den Porphyrinen, bedeutend größer (Z. physik. Chem. (A) 170 (1934) 349. [3]) Berücksichtigte man die Tatsache, daß im Zinksalz der absorbierende Bestandteil (Pyrromethen-chromophor) pro Molekül zweimal vorhanden ist, so wäre für log ε die korrigierten Werte 4·88 bzw. 3·58 einzusetzen, die sich von den in der Tabelle angegebenen gemessenen Werten um 0·30 = log 2 unterscheiden. Die Absorptionskurve des Zinksalzes würde dann zwischen denen des Hydrobromids und des Perchlorats verlaufen.

ebenfalls bedeutend schärfer ausgeprägt, ihre Halbwertsbreite ist erheblich kleiner. Das Bandenmaximum liegt bei den Spektren dieser

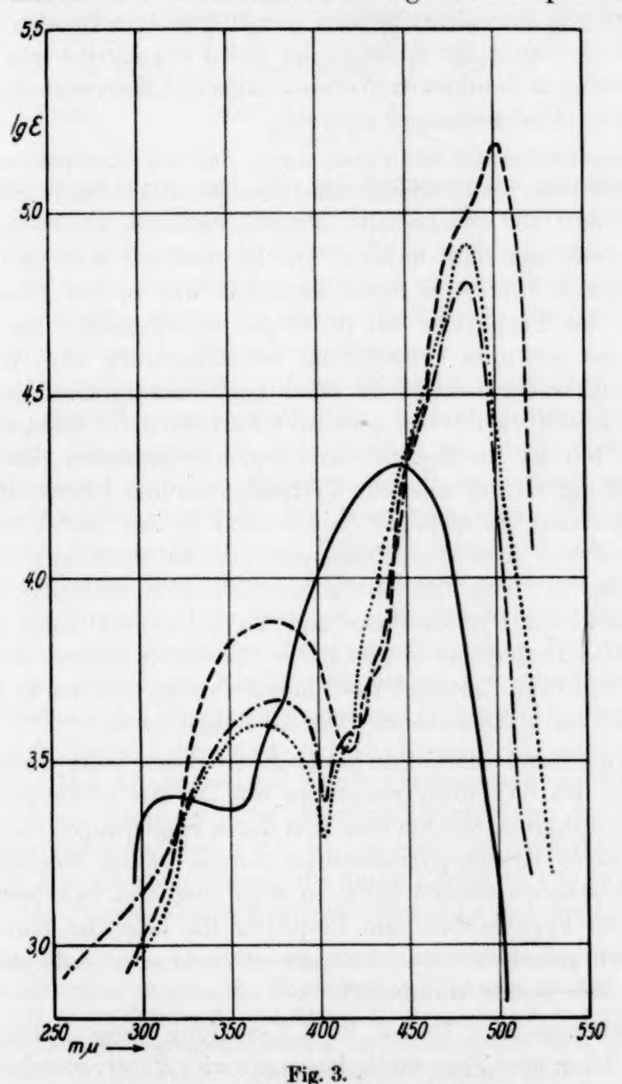


Fig. 3.
——— 3, 5, 3′ 5′-Tetramethyl-4, 4′-diäthyl-pyrromethen und dessen
----- Zinksalz, -·-·- Hydrobromid, ······ Perchlorat } in Dioxan.

Derivate um ein Geringes weiter im Rot, die Extinktion der Bande ist teilweise geringer und teilweise größer als die der Bande der Ultra-

violettspektren der entsprechenden freien Porphyrine[1]). Besonders betont sei in diesem Zusammenhang, daß die Ultraviolettspektren der Porphyrin-Komplexsalze zwei gut ausgeprägte Banden besitzen, während die Bande der Spektren der freien Porphyrine sehr breit ist und an ihrem nach kürzeren Wellen abfallenden Kurvenzweig mehrere undeutliche Ausbuchtungen aufweist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Absorptionsspektren durch Einführen verschiedener Substituenten (Alkyl- und Carbäthoxygruppen) bzw. bei verschiedener Stellung derselben im Pyrromethensystem stark beeinflußt werden. Die Hauptbande 0 dieser Spektren wird dabei in ähnlichem Sinne verändert wie die der Ultraviolettspektren der Porphyrine bei derartiger Substitution. Das Gleiche gilt für die spektrale Veränderung bei Salzbildung bzw. Komplexsalzbildung, wobei ebenfalls die Hauptbande der Spektren der Pyrromethene in ähnlicher Weise verändert wird wie die Ultraviolettbande der Spektren der Porphyrine. Aus dem hier gezeigten gleichartigen Verhalten der Hauptbande der Pyrromethene und Ultraviolettbande der Porphyrine bei analoger Substitution in den beiden Systemen (Pyrromethensystem—Porphinsystem) bzw. bei Salz- oder Komplexsalzbildung läßt sich mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß die Hauptbande der Pyrromethene und die Ultraviolettbande der entsprechenden Porphyrine in sehr naher Beziehung stehen. Wir haben früher schon beim Vergleich der Fluorescenzspektren der Porphyrine mit denen der Pyrromethene[2]) darauf hingewiesen.

Vergleicht man daraufhin die Lage der Bande 0 des Absorptionsspektrums des Krypto-pyrromethens mit der der Ultraviolettbande des Ätioporphyrins, welches man sich durch ringförmigen Zusammenschluß zweier Krypto-pyrromethene mittels zweier Methinbrücken formal entstanden denken kann, so zeigt sich, daß sich beim Ringschluß vom Pyrromethen zum Porphyrin die Lage der Bande stark nach Blau verschoben hat, hier um etwa 44 mμ. Außerdem wird die Höhe der Bande vermindert.

Denkt man sich formal in 5,5′-Stellung eines Pyrromethens [Formel (1)] je eine Pyrromethylengruppe eingeführt, so gelangt man zu einem Bilirubinoid, welches aus drei Pyrrolkernen und einem

[1]) Vgl.: Haurowitz, F., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1801, Abb. 9. Paić, M., C. R. Acad. Sci. Paris 203 (1936) 933. [2]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 220.

Pyrroleninkern besteht, die in einer Kette angeordnet sind (Bili-en)[1]) [Formel (2)]:

Formel 2.

Farbstoffe dieses Typs sind also als Pyrromethene aufzufassen, die größere Gruppen als Substituenten tragen. Zu diesen Farbstoffen gehören in erster Linie die Urobiline, deren wichtigstes das Urobilin IXα ist, da dieser bilirubinoide Farbstoff unter pathologischen Umständen im Harn auftritt. In neuerer Zeit wurde das Urobilin IXα von W. Siedel und E. Meier[2]) synthetisiert.

Das Absorptionsspektrum dieses Urobilins wurde noch nicht bestimmt[3]). Gemäß seiner Konstitution, nach der, wie erwähnt, der maßgebende Chromophor ein Pyrromethen ist, ist ein Spektrum zu erwarten, dessen Typ den Spektren der Pyrromethene entspricht. Dies ist tatsächlich der Fall. Die Absorptionskurve (Fig. 4) besitzt wie die der Pyrromethene zwei Banden. Vergleicht man das Absorptionsspektrum des Urobilin IXα mit dem eines nur mit Alkylgruppen substituierten Pyrromethens, z. B. dem Krypto-pyrromethen, so zeigt sich, daß die beiden Bandenmaxima nach Rot verschoben worden sind durch den Einfluß der beiden Pyrromethylengruppen in 5,5′-Stellung des Pyrromethensystems [Formel (1)], Bande 0 um 10 mμ und Bande 1 um etwa 14 mμ. Bande 0 hat sich außerdem erniedrigt. Der Effekt, welcher durch Verlängerung der Kette eines Pyrromethens durch je eine Pyrromethylengruppe in den 5,5′-Stellungen hervorgerufen wird, ist als klein zu bezeichnen, um so mehr, als, wie wir oben zeigten, die durch Einführen von zwei Methylgruppen ins Pyrromethensystem hervorgerufene Rotverschiebung der

[1]) Bezüglich der verschiedenen Möglichkeiten der Strukturanordnung bei den Bilirubinoiden siehe: Siedel, W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **245** (1937) 266, Schema XII. [2]) Siedel, W. und Meier, E., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **242** (1936) 101. Die Seitengruppenanordnung im Bili-en-system beim Urobilin IXα ist folgende: 1′,8′-Dioxy-1,3,6,7-tetramethyl-2,8-diäthyl-bili-en(5′-ms)-4,5-dipropionsäure (loc. cit.). [3]) Allerdings besteht über die spektroskopischen Eigenschaften des Urobilins eine sehr umfangreiche Literatur. (Siehe: Heilmeyer, L., Medizinische Spektrophotometrie, Jena: G. Fischer 1933, S. 211. Literaturzusammenstellung über Urobilin siehe: Royer, M., Klin. Wschr. (I) **14** (1935) 347.) Mit reinstem kristallisiertem Urobilin liegen jedoch keine Messungen vor.

Bandenmaxima schon etwa 6 mμ beträgt und die Bande 0 sich dadurch ebenfalls erniedrigt hat.

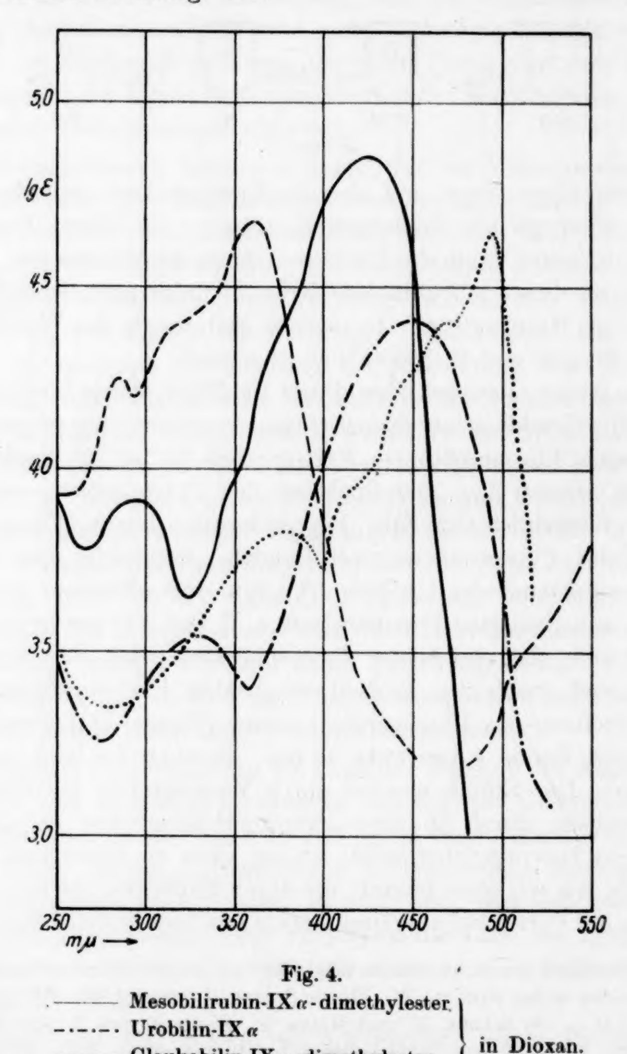


Fig. 4.

———	Mesobilirubin-IX α-dimethylester	in Dioxan.
-·-·-	Urobilin-IX α	
----	Glaukobilin-IX α-dimethylester	
······	Urobilin-IX α-hydrochlorid	

In gleicher Weise wie die Pyrromethene ist Urobilin fähig, mit Säuren Salze zu bilden, wobei auch hier die Salzbildung am Stickstoffatom des Pyrroleninkerns des Bili-en-systems eintritt [Kern III,

Formel (2)]. Da der maßgebende Chromophor in diesem System ein Pyrromethen-chromophor ist, ergibt sich beim Übergang vom Urobilin zu seinem Hydrochlorid (Fig. 4) eine Veränderung des Absorptionsspektrums, die vollkommen der spektralen Veränderung entspricht, die man beim Übergang von den Pyrromethenen zu ihren Salzen beobachtet. Dies kann andererseits als Beweis für das Vorliegen der Pyrromethenstruktur im Urobilin angesehen werden, eine Tatsache, die natürlich auf Grund der Entstehungsweise feststeht. Die Bande 0 des Absorptionsspektrums des Urobilin-hydrochlorids ist bedeutend höher und schmäler geworden als die des Urobilins, das Maximum ist um etwa 48 mμ nach Rot verschoben. Das Gleiche gilt für die Bande 1, deren Maximum um 52 mμ nach Rot verschoben und die beträchtlich höher geworden ist[1]).

Eine weitere Gruppe von bilirubinoiden Farbstoffen sind solche, die formal aus zwei Pyrromethenen bestehen, die durch eine Methylenbrücke in 5-Stellung miteinander verknüpft sind (Bili-diene)[2]) [Formel (3)].

Formel 3.

Zu dieser Gruppe gehört vor allem der Gallenfarbstoff Bilirubin und die Mesobilirubine. Wir haben zunächst die Absorption des Mesobilirubin IXα bestimmt, da dieser Körper die gleichen Seitengruppen in gleicher Anordnung besitzt wie das eben beschriebene Urobilin IXα. Die Konstitution des Mesobilirubin IXα wurde von W. Siedel und

[1]) Beim Ausmessen dieser Bande 0 im Spektralphotometer zeigt sich eine kleine Teilbande bei etwa 468 mμ. Die Banden 0 dieser Körper werden wir noch bei tiefer Temperatur auf ihre Feinstruktur hin, die teilweise auch bei gewöhnlicher Temperatur bereits angedeutet ist, untersuchen. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die Absorptionskurve des Stercobilinhydrochlorids in Dioxan sehr große Ähnlichkeit mit der des Urobilin IXα-hydrochlorids zeigt. Neben einer geringfügigen Verschiebung der Bandenmaxima ist eine Zunahme ihrer Höhe festzustellen. Der Kurventyp entspricht vollkommen dem der Pyrromethene. Daraus folgt, daß im Stercobilin ebenfalls Pyrromethenstruktur vorliegen muß in Übereinstimmung mit der von H. Fischer und H. Halbach (Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **238** (1936) 70) angegebenen Strukturformel. Wir werden darüber im Zusammenhang mit der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption des Stercobilins ausführlicher berichten.

[2]) Loc. cit., S. 266, Schema XII.

H. Fischer[1]) vollständig aufgeklärt. Die Synthese wurde von W. Siedel[2]) durchgeführt, nachdem von H. Fischer und E. Adler[3]) schon ein Isomeres dieses natürlichen Mesobilirubin IXα, das Mesobilirubin XIIIα synthetisiert worden war.

Die Lichtabsorption des Mesobilirubin XIIIα wurde bereits beschrieben[4]), nicht aber die des Mesobilirubin IXα. Angesichts des Strukturschemas [Formel (3)] dieser Farbstoffe, nämlich dem zweier Pyrromethene, welche durch eine Methylengruppe verbunden sind, und da durch die Methylenbrücke keinerlei Konjugation zwischen diesen beiden Pyrromethensystemen gegeben ist, ist für diese Körper ein Spektraltyp zu erwarten, der wieder dem der Pyrromethene gleicht. Das Absorptionsspektrum des Mesobilirubin IXα hat zwei gut ausgeprägte Banden (Fig. 4), sein Typ gleicht vollkommen dem der Pyrromethene. Der Vergleich der Absorptionskurve des Mesobilirubin IXα mit der des Urobilin IXα (Fig. 4) ist besonders interessant. Beide Körper haben die gleichen Seitengruppen in gleicher Anordnung. Sie unterscheiden sich jedoch dadurch, daß dem Mesobilirubin IXα das Bili-dien-system [Formel (3)], dem Urobilin IXα dagegen das Bili-en-system [Formel (2)] zugrunde liegt. Die Absorptionskurve des Mesobilirubin IXα, welche den gleichen Absorptionstyp wie die des Urobilin IXα besitzt, ist jedoch relativ stark nach Blau verschoben, Bandenmaximum 0 um etwa 26 mμ und Bande 1 um 21 mμ. Diese Blauverschiebung ist bemerkenswert. Da das Bili-en-system nur einen Pyrromethen-chromophor enthält, das Bili-dien-system dagegen zwei derartige Chromophore, wäre von diesem Standpunkt aus beim Vergleich der Absorptionsspektren der Körper dieser beiden Systeme zu erwarten, daß das Absorptionsspektrum solcher Körper, denen das Bili-dien-system zugrunde liegt (z. B. hier Mesobilirubin) nach Rot verschoben wäre, gegenüber demjenigen der Körper des Bili-en-systems, vorausgesetzt, daß die Substituenten in beiden Systemen die gleichen sind, was in vorliegendem Falle ja zutrifft. Der Grund für die hier zu beobachtende Blauverschiebung ist daher nur in verschiedenartiger Wirkung der Substituenten an ver-

---

[1]) Siedel, W. und Fischer, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **214** (1933) 145.
[2]) Siedel, W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **245** (1937) 257.
[3]) Fischer, H. und Adler, E., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **200** (1931) 209.
[4]) Heilmeyer, L., Medizinische Spektrophotometrie. Jena: G. Fischer 1933. S. 164. Die Absorption des Mesobilirubin XIIIα wurde in Chloroform bestimmt; es kann daher nicht ohne weiteres mit dem hier beschriebenen Mesobilirubin IXα verglichen werden.

schiedenen Kernstrukturen (Pyrrolkern oder Pyrroleninkern) der bilirubinoiden Systeme zu suchen, wie wir dies in gleicher Weise am Porphinsystem festgestellt haben[1]).

Wir konnten zeigen, daß durch Einführen von Alkylgruppen in das Pyrromethensystem eine Rotverschiebung der Absorptionsspektren bewirkt wird. Das Gleiche ist der Fall beim Einführen von größeren Gruppen, z. B. von Pyrromethylengruppen (Urobilin IXα), und es ergeben sich hier allgemein ganz ähnliche Regelmäßigkeiten in bezug auf Substitution und Absorption wie beim Einführen derartiger Gruppen ins Porphinsystem[2]). Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch Propionsäureestergruppen hier eine geringe Rotverschiebung verursachen. Weiter ist eine Rotverschiebung zu beobachten, wenn Carbäthoxygruppen ins Pyrromethensystem eingeführt werden, die jedoch von deren Stellung abhängt. Führt man ins Pyrromethen eine *OH*-Gruppe an Stelle einer Alkylgruppe ein, und zwar in 5- oder 5'-Stellung, so ergibt sich eine Blauverschiebung der Bandenmaxima des Absorptionsspektrums gegenüber denjenigen des entsprechenden nur mit Alkylgruppen substituierten Pyrromethens. Dies geht z. B. aus dem Vergleich des Absorptionsspektrums der Xanthobilirubinsäure, einem Oxy-pyrromethen[3]), mit dem des Krypto-pyrromethens oder sogar des 3,5,3',5'-Tetramethyl-pyrromethens hervor. Vergleicht man die Lage der Bandenmaxima des Spektrums der Xanthobilirubinsäure mit der Lage der Bande des Mesobilirubins, das formal aus zwei derartigen Oxy-pyrromethenen (Neo- und Iso-neoxanthobilirubinsäure) besteht, die durch eine Methylenbrücke verbunden sind, so zeigt sich, daß gemäß den oben beim Mesobilirubin IXα angeführten Gründen das Spektrum des Mesobilirubins, wenn auch um einen geringen Betrag, nach Rot ver-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 428; **177** (1936) 52, 372, 375. [2]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 337. [3]) Die Xanthobilirubinsäure (4',3,5-Trimethyl-3'-äthyl-5'-oxy-pyrromethen-4-propionsäure) ist ziemlich empfindlich gegen kurzwelliges Licht. Die Absorption konnte daher ohne eine geeignete Modifikation unserer Methode zunächst nur ungenau bestimmt werden. Das Absorptionsspektrum ist ein typisches Pyrromethenspektrum mit zwei Banden. Bande 0 liegt bei etwa 415 mμ (log ε etwa 4·6). Wir haben hier auf die genaue Angabe des Spektrums deshalb verzichtet, werden jedoch demnächst darüber berichten. Die durch den Eintritt einer *OH*-Gruppe hier hervorgerufene Blauverschiebung der Bandenmaxima ist auffallend. Bekanntlich wird in vielen Fällen durch diese Gruppe eine Rotverschiebung der Absorption bewirkt, z. B. beim Benzol, oder auch bei den Porphyrinen und Chlorinen (Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 275).

schoben ist. Dadurch ist zunächst gezeigt, daß die beim Vergleich des Absorptionsspektrums des Mesobilirubin IX*α* mit dem des Urobilin IX*α* zu beobachtende Blauverschiebung nicht durch das Zusammenlagern von zwei Pyrromethen-chromophoren mittels einer Methylenbrücke verursacht ist.

Die erwähnten Bilirubinoide besitzen je zwei *OH*-Gruppen in 1′,8′-Stellung, und zwar befinden sich diese in dem einen Fall [Mesobilirubin IX*α*, Bili-dien-system, Formel (3)] an Pyrroleninkernen, im anderen Fall [Urobilin IX*α*, Bili-en-system, Formel (2)] an Pyrrolkernen. Die Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Urobilins liegen um etwa 10 m*μ* bzw. 14 m*μ* nach Rot verschoben gegenüber denen des Absorptionsspektrums eines nur mit Alkylgruppen substituierten Pyrromethens. Die *OH*-Gruppen an den Pyrrolkernen haben also praktisch keine besondere Wirkung auf die Lichtabsorption. Sitzen diese *OH*-Gruppen jedoch wie beim Mesobilirubin IX*α* am Pyrromethen-chromophor, so tritt die dieser Gruppe im Pyrromethensystem eigene Wirkung auf die Lichtabsorption ein: eine Blauverschiebung. Da aber die Wirkung des Pyrromethen-chromophors dadurch bedingt ist, daß er einen Pyrroleninkern enthält, folgt daraus, daß die beiden *OH*-Gruppen im Mesobilirubin an Pyrroleninkernen haften[1]). Weiterhin kann daraus geschlossen werden, daß auch in den Oxy-pyrromethenen (Xanthobilirubinsäure, Iso-xanthobilirubinsäure usw.) die *OH*-Gruppen sich am Pyrroleninkern des Pyrromethensystems befinden.

Nach H. Fischer, H. Baumgartner und R. Hess[2]) entsteht durch Oxydation von Mesobilirubin mit Ferrichlorid in Eisessig ein bilirubinoider Farbstoff, Glaukobilin, das später von W. Siedel[3])

---

[1]) Die hier aus den Spektren auf Grund der Wirkung der verschiedenen Chromophore an verschiedenen Kernsystemen gezogenen Schlüsse, daß die *OH*-Gruppen an Pyrroleninkernen haften, sind schon auf Grund des Reaktionsmechanismus bei der Synthese der Mesobilirubine (Fischer, H. und Adler, E., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **200** (1931) 213; Siedel, W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **245** (1937) 259) als wahrscheinlich anzunehmen und stellen nun eine Bestätigung der Formulierung der Doppelbindungsanordnung des Bili-dien-systems dar. Bei den Oxypyrromethenen ist die Anordnung der Doppelbindungen willkürlich gewesen. Auf Grund der hier aus den Spektren sich ergebenden Schlüsse ist eindeutig anzunehmen, daß sich die Pyrroleninstruktur dort befindet, wo die *OH*-Gruppe haftet. [2]) Fischer, H., Baumgartner, H. und Hess, R., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **206** (1932) 201. [3]) Siedel, W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Z. **237** (1935) 9.

synthetisiert wurde. Dieser Körper hat die gleichen Substituenten[1]) wie Mesobilirubin IXα und Urobilin IXα, es liegt ihm jedoch ein Bili-trien-system [Formel (4)] zugrunde.

```
1 ═══ 2        3 ─── 4        5 ═══ 6        7 ─── 8
   I               II              III             IV
1'     ═CH─           ─CH═            ─CH═             8'
    N              NH              N               N
```

Formel 4.

Dieses System besteht aus vier Kernen, von denen drei Pyrroleninstruktur besitzen. Wir haben die Absorption des Glaukobilin IXα-dimethylesters bestimmt (Fig. 4). Die Absorptionskurve dieses Bilirubinoids zeigt einen vollkommen anderen Typ als die der Körper, denen die beiden hier erwähnten anderen „Bili-systeme" zugrunde liegen. Dies ist verständlich, da hier von einer Pyrromethenstruktur des Systems, sei es zusammengesetzt oder nur mit großen Substituenten behaftet, nicht mehr gesprochen werden kann. Im Sichtbaren hat Glaukobilin IXα eine sehr breite Bande, welche wir früher schon in Benzol quantitativ gemessen haben[2]). Im Ultraviolett ist ein System von drei Banden[4]) zu beobachten, welche alle viel weiter im kurzwelligen Gebiet liegen als die Banden des Mesobilirubins oder Urobilins (Fig. 4). Eine Zuordnung der Banden des Glaukobilinspektrums zu denen der Spektren solcher Körper, denen Pyrromethensysteme zugrunde liegen, ist vorerst nicht möglich.

Es ergibt sich jedoch hieraus, daß mittels der Absorptionsspektren der freien bilirubinoiden Farbstoffe in Verbindung mit Spektren ihrer Salze geschlossen werden kann, ob in einem Bilirubinoid Pyrromethenstruktur vorliegt bzw. gehäufte Pyrromethen-chromophore oder andersartige Bindungsverhältnisse.

---

[1]) Glaukobilin - IXα = 1'8' - Dioxy - 1,3,6,7 - tetramethyl - 2,8 - diäthyl - bilitrien(2'α,4'ms) - 4,5 - dipropionsäure. [2]) Siehe bei: SIEDEL, W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **237** (1935) 28. In Dioxan liegt das Maximum bei etwa 635 mμ. [3]) Die eine davon ist nur unscharf ausgeprägt und liegt bei etwa 312 mμ.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Quantitative Trennung von Neon und Helium.

Von

Kurt Peters.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 37.)

Bei nur unterhalb $-225°$ C wird Neon aus einem Neon—Helium-Gemisch quantitativ adsorbiert, während Helium bei dieser Temperatur quantitativ nur rein von der Aktivkohle abgepumpt werden kann. Diese Trennung eignet sich als Vorlesungsversuch zur Demonstration der quantitativen Trennung und Reindarstellung von Gasen nach der Desorptionsmethode.

Für die quantitative Trennung von Edelgasen ist vor einigen Jahren folgende Arbeitsweise beschrieben worden[1]):

Adsorption an Aktivkohle (oder Silicagel u. dgl.) und nachfolgende Desorption in bestimmten Temperaturbereichen, in denen das leichterflüchtige Gas einen zu seiner Entfernung vom Adsorptionsmittel ausreichenden Druck über dem Adsorbat aufweist, das schwerer flüchtige Gas aber bereits so fest adsorbiert ist, daß es nicht mehr abgepumpt werden kann[1]). Je stärker sich zwei Gase in ihren physikalischen Eigenschaften, insbesondere den Siedepunkten bzw. kritischen Temperaturen, unterscheiden, um so größer werden die für die quantitative Trennung in Betracht kommenden Temperaturgebiete und um so einfacher und sicherer ist infolgedessen die Trennung auszuführen. Wurde bei dem Edelgaspaar Xenon—Krypton nur eine Temperaturspanne von etwa 20° festgestellt, die für die Trennung in Frage kommt, so waren es bei Krypton—Argon bereits etwa 40° und bei Argon—Neon steht bereits ein Temperaturgebiet von etwa 90° zur Verfügung, in dem diese beiden Gase durch Desorption des Neons quantitativ voneinander getrennt werden können. Helium wird erst in der Nähe seiner kritischen Temperatur, also bei etwa 5° absolut von Aktivkohle so fest adsorbiert, daß es im Vakuum nicht mehr quantitativ abgepumpt werden kann. Auf Grund der über die Trennung von Xenon, Krypton, Argon und Neon vorliegenden Er-

[1]) PETERS, K. und WEIL, K., Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 1. Z. angew. Ch. **43** (1930) 608. D.R.P. **528676**, 1930.

fahrungen kann man deshalb voraussagen, daß für die quantitative Trennung von Helium und Neon ebenfalls ein großes Temperaturgebiet vorhanden ist, dessen untere Grenze in der Nähe der kritischen Temperatur des Heliums und dessen obere Grenze in der Nähe der kritischen Temperatur des Neons liegt. Der Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs liegt in diesem Bereich, so daß mit seiner Hilfe die Neon—Helium-Trennung mit Aktivkohle mindestens ebenso einfach auszuführen sein muß wie die Argon—Neon-Trennung bei der Temperatur der flüssigen Luft[1]). Die genaue Kenntnis der oberen Temperaturgrenze, bei der eben noch eine quantitative Trennung des Heliums und Neons möglich ist, ist deshalb nicht erforderlich. Sie ist aber, genau wie bei Adsorptionsversuchen mit schweren Edelgasen beschrieben[2]), sehr einfach zu ermitteln. Oberhalb dieser „kritischen Adsorptionstemperatur" des Neons ist eine quantitative Trennung unmöglich und deshalb haben alle früheren Versuche einer Trennung von Neon und Helium mit Hilfe aktiver Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft, die von RAMSAY[3]), VALENTINER und SCHMIDT[4]) und WATSON und BURT[5]) u. a. m. ausgeführt worden sind, nur eine fraktionierte Anreicherung der Gase ergeben.

Da Neon und Helium nicht nur sehr charakteristische Spektren haben, sondern bei elektrischer Durchladung auch sehr auffallendes farbiges Licht ausstrahlen, sind diese beiden Gase besonders gut geeignet, um die allgemeine Anwendbarkeit der quantitativen Gastrennung durch Adsorption und anschließende Desorption des leichteren Gases einem größeren Hörerkreis in Form eines Vorlesungsversuches sichtbar zu machen.

Im folgenden wird dieser Versuch so beschrieben, wie er in einer Vortragssitzung im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim (Ruhr) vorgeführt worden ist[6]), wobei in Ermangelung flüssigen Wasserstoffs nur flüssige Luft zur Anwendung kam.

---

[1]) RABINOWITSCH, E., Die Edelgase. S. 104/105. Aus ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, 3. Abt., 1. Teil. Leipzig: Hirzel 1928. [2]) PETERS, K. und WEIL, K., Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 1. Z. angew. Ch. **43** (1930) 608. D.R.P. 528676, 1930. [3]) RAMSAY, W., Proc. Roy. Soc. London (A) **76** (1905) 111. Darstellung der Edelgase: STÄHLERS Handbuch, Bd. IV. 1916/1926. S. 17. [4]) VALENTINER, S. und SCHMIDT, R., Ann. Physik (4) **18** (1905) 187. [5]) WATSON, H. E. und BURT, F. P., J. chem. Soc. London **97** (1910) 810. [6]) PETERS, K. und LOHMAR, W., Z. angew. Ch. **50** (1937) 40 und Beiheft Nr. 25 der Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker. Brennstoff-Chem. **18** (1937) 41.

Nach DEWAR[1]) kann ein Gemisch von Neon und Helium mit Hilfe aktiver Kohle, die auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt ist, direkt aus atmosphärischer Luft gewonnen werden. Alle schwereren Bestandteile der Luft werden von der Kohle quantitativ adsorbiert und das Gas über dem Adsorbat ist an seinem Spektrum als ein reines Neon—Helium-Gemisch zu erkennen. Diese Erscheinung ist von GEHLHOFF[2]) und später von v. ANTROPOFF[3]) zum Nachweis des Neon- und Helium-Gehaltes der Luft im Vorlesungsversuch beschrieben worden. Für diesen Versuch wird ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß *a* benutzt, an das ein kleines Entladungsrohr *c* angeschlossen ist, wie es im rechten Teil der Abbildung gezeichnet ist.

Im vorliegenden Fall wird dieser Versuch von GEHLHOFF zur Darstellung des für die spätere Trennung erforderlichen Neon—Helium-Gemisches benutzt. Man läßt den Luftstrom bei *1* so langsam eintreten, daß in beiden Entladungsröhren *c* und *d* nur das rein rote Leuchten des Neon—Heliums erscheint, das nach und nach stärker wird. Um möglichst schnell eine ausreichende Menge Gas für die folgende Trennung zur Verfügung zu haben, schließt man nach dem Auftreten des roten Leuchtens zweckmäßigerweise vorübergehend bei 1 eine Bürette an, aus der man etwas Luft in die Apparatur einströmen läßt, die vorher schon auf gleiche Weise stark mit Neon—Helium angereichert worden ist. Wenn beide Geißlerröhren bis zu mehreren Millimetern Druck mit Neon—Helium gefüllt sind, so daß sie ebenso grell rot leuchten wie die bekannten Neonleuchtröhren, kann mit der Trennung begonnen werden.

Das mit 3 g Aktivkohle gefüllte Röhrchen *e*, das durch Hahn *4* mit dem Geißlerrohr *d* verbunden ist, muß zu diesem Zweck bis unter die kritische Adsorptionstemperatur des Neons gekühlt werden und das geschieht, wenn kein flüssiger Wasserstoff zur Verfügung steht, auf folgende Weise.

Das Gefäß *e* ist von einem etwa 100 cm³ fassenden Gefäß *f* umgeben, das ebenfalls mit Aktivkohle gefüllt ist und dieses wieder von einem Mantel *g*, der in ein Gefäß *h* mit flüssiger Luft eintaucht. Durch Hahn *5* wird solange Wasserstoff eingeleitet, bis die Kohle in *f* damit bei Atmosphärendruck gesättigt ist. Das Mantelgefäß *g* ist dabei ebenfalls mit Wasserstoff gefüllt, um die Adsorptionswärme nach

[1]) DEWAR, J., Proc. Roy. Soc. London **74** (1904) 127. Ann. Chim. Physique (8) **3** (1904) 12. [2]) GEHLHOFF, G., Physik. Z. **14** (1913) 838. [3]) v. ANTROPOFF, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923) 2135.

außen abzuführen. Nun wird mit Hilfe einer Hochvakuumpumpe das Mantelgefäß *g* vollständig evakuiert und Hahn *6* geschlossen.

Bei geschlossenen Hähnen *2* und *3* und bei geöffnetem Hahn *4* wird die Aktivkohle in *e* nun unter die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, indem man den in *f* an der Aktivkohle adsorbierten Wasserstoff durch Abpumpen mit einer schnell saugenden Ölkapselpumpe desorbiert[1]). Da das Gefäß durch den Vakuummantel nach außen

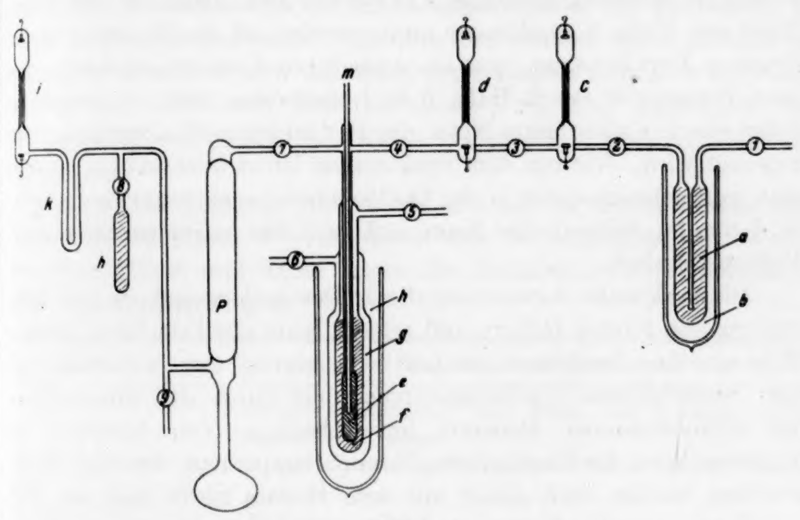


Fig. 1.

thermisch isoliert ist, überträgt sich die Desorptionskälte auf das kleine Aktivkohlegefäß *e* und die Temperatur sinkt schnell unter die kritische Adsorptionstemperatur des Neons. Bei eingeschalteter Entladung in den beiden Geißlerröhren *c* und *d* vollzieht sich dabei sehr eindrucksvoll die Neon—Helium-Trennung durch Adsorption. Während in *c* das grellrote Leuchten anhält, verändert sich die Farbe des von *d* ausgestrahlten Lichtes innerhalb weniger Sekunden über verschiedene gelbrote Farbtöne zu einem reinen sehr hellen Gelb. Mit Hilfe eines Spektroskopes ist das vollständige Verschwinden sämtlicher Neonlinien leicht zu erkennen.

Inzwischen ist die Quecksilberdampfstrahlpumpe *P* in Tätigkeit gesetzt und das dritte Entladungsrohr *i*, nachdem durch Hahn *9* mit

---

[1]) Vgl.: SIMON, F., Z. Physik **87** (1934) 815/818.

einer Ölpumpe vorgepumpt worden ist, durch Kühlen der Aktivkohle in *h* vollständig evakuiert worden. Das kleine U-Rohr *K* wird ebenfalls mit flüssiger Luft gekühlt, um Quecksilberdampf aus *i* fernzuhalten. Zur Demonstration der Trennung von Neon und Helium durch Abpumpen des Heliums vom Adsorbat in *e* wird nun Hahn 7 geöffnet. Sofort erscheint in *i* das hellgelbe Leuchten des Heliums und in *d* ist nach kurzer Zeit nur die für hohes Vakuum charakteristische schwach grünliche Fluorescenz des Glases zu erkennen. Wird nun Hahn 7 geschlossen und *e* wieder auf die Temperatur der flüssigen Luft erwärmt, was am schnellsten dadurch geschieht, daß man Wasserstoff durch Hahn 5 in *f* einströmen läßt, so desorbiert sofort das in *e* adsorbierte Neon, das in *d* zu intensiv rotem Leuchten angeregt wird. Wie mit dem Spektroskop leicht festzustellen ist, hat man nun nebeneinander in der Geißlerröhre *i* spektralreines Helium, in *d* absolut heliumfreies Neon und in *c* das ungetrennte Neon–Helium-Gemisch.

Die praktische Anwendung dieser Desorptionsmethode zur Darstellung von reinem Helium und reinem Neon aus Luft bzw. Neon–Heliumreichen Restgasen der Luftverflüssigung usw. wird sich von dem beschriebenen Vorlesungsversuch nur durch die Dimensionen der anzuwendenden Apparate unterscheiden. Von Interesse ist höchstens noch die Kenntnis der Maximaltemperatur, die nicht überschritten werden darf, damit mit dem Helium nicht auch ein Teil des Neons von der Kohle mit abgepumpt wird. Der beschriebene Versuch wurde deshalb noch einmal wiederholt, wobei gleichzeitig die Temperatur inmitten der Aktivkohle im Gefäß *e* mit Hilfe eines Stickstoff-Dampfdruckthermometers gemessen wurde.

Zu diesem Zweck wurde ein Röhrchen *m* in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise in den Apparat eingeschmolzen und, wie von Stock beschrieben, mit einem 900 mm langem Quecksilbermanometer verbunden. An Stelle der von Stock[1]) als Hilfsvolumen angebrachten Kugel von etwa 100 cm³ wurde am Dampfdruckthermometer ein McLeod-Manometer angebracht, um auch Drucke unter 3 mm genau ablesen zu können. Das Tensionsthermometer wurde mit reinstem Stickstoff gefüllt, der nach Tiede[2]) aus Natriumazid hergestellt wurde. Dieses Instrument hatte einen Meßbereich von $-195°$ bis $-238°$, wobei der Dampfdruck des Stickstoffs im Bereich von $-195°$ bis

[1]) Stock, A., Z. Elektrochem. **29** (1923) 354. [2]) Tiede, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916) 1742.

$-222°$ mit dem U-Rohr-Manometer, bei niedrigeren Temperaturen mit dem McLEOD-Manometer ablesbar war. Aus den abgelesenen Stickstoffdrucken wurden die Temperaturen auf graphischem Wege aus den im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Sättigungsdrucken des Stickstoffs, die in einem log $p/(1/T)$-Diagramm aufgetragen wurden, ermittelt.

Die Messung war dadurch etwas erschwert, daß, durch die Verflüssigung des Stickstoffs im Thermometerrohr *m*, der Aktivkohle in *e* die Kondensationswärme zugeführt und dadurch seine Abkühlung verzögert wurde. Durch Abkühlen der flüssigen Luft in *h* auf etwa $-205°$ mit Hilfe einer FISCHER-Spirale[1]) vor dem Abpumpen des Wasserstoffs auf *f* ließ sich dieser Kälteverlust aber leicht kompensieren.

Beim Abkühlen der Aktivkohle in *e* fiel der Druck in dem mit dem Entladungsrohr *d* verbundenen Teil des Apparates von 23 mm auf etwa 6 mm und dabei zeigte die Entladung im Geißlerrohr *d* folgende Veränderungen.

Bei	Entladung und Spektrum
−195°	Grellrote Entladung. Alle Neon- und Heliumlinien im Spektrum zu sehen.
−202°	Entladung wird deutlich gelber. Das rote Licht herrscht aber noch vor.
−206·4°	Entladung gelbrot.
−208·7°	Rot tritt immer mehr zurück.
−210°	Entladung rötlich gelb. Die orangegelbe und gelbe Neonlinie und die schwächeren roten Neonlinien werden schwächer, sind aber neben den helleren roten Neonlinien noch sichtbar. Die Heliumlinien, darunter auch die schwache grüne Linie 5047·73, treten schon stark hervor.
−222·2°	Entladung gelb, die roten Neonlinien sind noch deutlich neben dem hellen Heliumspektrum sichtbar.
−224·5°	Die hellsten roten Neonlinien sind nur noch schwach sichtbar.
−224·9° bis −225·4°	Entladung hellgelb. Sämtliche Neonlinien sind vollständig verschwunden. Außer dem strahlend hellen Heliumspektrum sind keine Linien vorhanden.
−223·5°	Entladung gelb. Die roten Neonlinien erscheinen wieder schwach neben den strahlend hellen Heliumlinien.
−219·1°	Entladung wird wieder rötlich. Alle Neonlinien sind wieder sichtbar.

[1]) PETERS, K., Chem. Fabrik 7 (1934) 47.

Da das Spektrum des Neons infolge seiner geringeren Anregungsspannung noch in außerordentlich kleinen Konzentrationen in einer Heliumentladung zu erkennen ist, folgt aus den beschriebenen Versuchen, daß bei —225° das Neon quantitativ adsorbiert ist, während das Helium über dem Adsorbat noch einen zum quantitativen Abpumpen ausreichenden Druck aufweist. Bei Verwendung etwas größerer Neon—Helium-Mengen für die gleiche Menge Aktivkohle verschwindet das Neonspektrum erst bei einer nur wenige Grade tieferen Temperatur. Oberhalb dieser kritischen Adsorptionstemperatur des Neons, die ganz in der Nähe seiner kritischen Temperatur (—228·8°) liegt, ist die Trennung nicht mehr quantitativ, d. h. beim Abpumpen des Heliums wird um so mehr Neon mit abgesaugt bzw. desorbiert, je weiter man sich mit der Temperatur von der kritischen Adsorptionstemperatur entfernt. In diesem Temperaturgebiet ist nur eine mehr oder weniger starke fraktionierte Anreicherung des Neons und Heliums zu erzielen, wie sie bereits von RAMSAY[1]) beschrieben worden ist.

---

[1]) RAMSAY, W., Proc. Roy. Soc. London (A) **76** (1905) 111. Darstellung der Edelgase, STÄHLERS Handbuch, Bd. IV. 1916/1926. S. 17.

Über die quantitative Trennung der Wasserstoffisotopen durch fraktionierte Desorption.

Von

Kurt Peters und Walther Lohmar.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Eingegangen am 30. 6. 37.)

Es wird an Versuchen über die Trennung von leichtem und schwerem Wasserstoff gezeigt, daß die fraktionierte Desorption im Vakuum bei richtiger Wahl der Temperatur alle bekannten Methoden der Isotopentrennung an Wirksamkeit übertrifft.

Von H. S. Taylor, A. J. Gould und W. Bleakney[1]) sind vor einigen Jahren Versuche beschrieben worden, bei denen durch mehrfache Adsorption von elektrolytisch mit Deuterium angereichertem Wasserstoff an aktivierter Holzkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft und anschließende Desorption eine fünffache Anreicherung von *HD* in einer Endfraktion erreicht wurde. Diese Anreicherung war bedeutend größer, als bei einer einfachen Destillation zu erwarten war, aber kleiner, als sie von den Verfassern theoretisch auf Grund der Nullpunktsenergie und der aktivierten Adsorption erwartet wurde.

Auf Grund praktischer Erfahrungen, die sich aus der Trennung von Edelgasen durch Desorption[2]) ergeben und bei der Trennung von Kohlenwasserstoffen bewährt hatten[3]), sind die Ergebnisse von Taylor, Gould und Bleakney auch ohne Zuhilfenahme theoretischer Vorstellungen ohne weiteres verständlich, weil die Trennversuche unter ungünstigen Bedingungen, vor allem bei zu hoher Temperatur vorgenommen worden sind.

Die folgenden Zeilen geben noch einmal zusammenfassend die Bedingungen wieder, unter denen erfahrungsgemäß eine quantitative Trennung beliebiger Gasgemische durchführbar ist, und die auch für den Erfolg bei Versuchen über Isotopentrennung entscheidend sein werden.

---

[1]) Taylor, H. S., Gould, A. J. und Bleakney, W., Physic. Rev. **43** (1933) 496.
[2]) Peters, K. und Weil, K., Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 1. [3]) Peters, K. und Lohmar, W., Z. angew. Ch. **50** (1937) 40.

1. Die Trenntemperatur muß unterhalb der kritischen Adsorptionstemperatur des schwerer flüchtigen und oberhalb der kritischen Adsorptionstemperatur des leichter flüchtigen Gases liegen.

2. Die Desorption hat bei möglichst hohem Vakuum zu erfolgen.

3. Es ist eine so große Adsorptionsmittelmenge anzuwenden, daß das adsorbierte Gas nicht mehr als etwa 10% der Oberfläche bedeckt. Je Gramm Aktivkohle sind das ungefähr 50 cm³ Gas.

Jede Abweichung von diesen Bedingungen verursacht eine Verminderung der Trennschärfe.

Die kritische Adsorptionstemperatur eines Gases liegt in der Nähe seiner kritischen Temperatur und kennzeichnet die Grenze zwischen zwei typisch verschiedenen Formen der Gasadsorption. Oberhalb seiner kritischen Adsorptionstemperatur wird jedes Gas im Vakuum quantitativ desorbiert, unterhalb dieser Temperatur aber nicht[1]).

Für die Isotopentrennung ist nun wichtig, daß man auch ohne Kenntnis der kritischen Adsorptionstemperatur jedes Gasgemisch mit Sicherheit in die reinen Einzelgase zerlegen kann, wenn man folgendermaßen vorgeht: Das Gasgemisch wird bei so tiefer Temperatur an Aktivkohle oder einem anderen Adsorbens adsorbiert, daß der Druck über dem Adsorbat nur Bruchteile eines Millimeters beträgt. Dann wird unter fortwährendem Absaugen des Gases mit einer Hochvakuumpumpe die Temperatur des Adsorbates langsam erhöht, wobei die kritischen Desorptionstemperaturen der Einzelgase des Gemisches zwangsläufig nacheinander durchschritten werden, was sich jeweils durch eine vorübergehende Vermehrung und anschließende Abnahme der in der Zeiteinheit abgepumpten Gasmenge zu erkennen gibt, womit zugleich auch die zweckmäßigste Unterteilung in Desorptionsfraktionen gegeben ist.

Da auf Grund dieser Erfahrungen Gase wie Krypton—Xenon oder normal-Butan—iso-Butan getrennt werden konnten, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften weniger voneinander unterscheiden als leichter und schwerer Wasserstoff, war anzunehmen, daß nach dieser Methode nicht nur eine Anreicherung, sondern auch eine quantitative Trennung der Wasserstoffisotopen möglich sein muß.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind behelfsmäßig mit zufällig von früheren Untersuchungen vorhandenen Mitteln ausgeführt worden, die eine Einhaltung der oben gegebenen Richtlinien vor allen

---

[1]) PETERS, K., Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 79.

Dingen deshalb nicht in allen Einzelheiten erlaubten, weil kein flüssiger Wasserstoff zur Verfügung stand, mit dessen Hilfe die Herstellung und das Konstanthalten der für die Trennung erforderlichen tiefen Temperaturen ein Leichtes gewesen wäre. Die Versuche haben deshalb nur orientierenden Charakter. Sie hatten lediglich den Zweck, experimentelle Anhaltspunkte für die günstigsten Trennbedingungen für H_2, HD und D_2 zu erhalten, um auf die Möglichkeiten hinweisen zu können, die sich daraus für die Isotopentrennung ergeben.

Die Versuchsanordnung ist in vorstehender Mitteilung über die quantitative Trennung von Neon und Helium beschrieben[1]), in der etwa 3 g Aktivkohle, unter Anwendung des Prinzips der Adsorptionskältemaschine mit Wasserstoff als Hilfsgas und bei Anwendung flüssiger Luft, für kurze Zeit auf etwa $-220°$ abgekühlt werden konnten. Die Temperatur der aktiven Kohle wurde mit Hilfe eines Stickstoff-Dampfdruckthermometers gemessen. Zur Bestimmung des Deuteriumgehalts in den einzelnen Fraktionen wurde in Ermangelung einer für exakte Messungen besser geeigneten Wärmeleitfähigkeitsapparatur eine Gaswage nach STOCK und RITTER[2]) mit magnetischer Nullpunktseinstellung benutzt. Diese Wage wurde durch entsprechende Verlagerung des Schwerpunktes so empfindlich gemacht, daß im Bereich von 100 bis 760 mm Druck in der Wage bei gewöhnlichem Wasserstoff noch ein Druckunterschied von 1 mm einen Ausschlag der Wage verursachte. Die unter diesen Umständen in der Schwebewage wirksame Auftriebsänderung beträgt nur etwa 2 bis 3 zehntausendstel Milligramm. Der Deuteriumgehalt ließ sich auf diese Weise in Fraktionen von 10 bis 100 cm³ oder in 1 bis 10 mg Wasserstoff je nach der Größe der angewandten Probe mit einer Genauigkeit von 0·1 bis 0·5% messen.

Eine für die Versuche genügende Menge eines Wasserstoff—Deuterium-Gemischs wurde aus 0·5 g eines im Handel erhältlichen Wassers mit 10% Deuteriumoxyd durch Zersetzen an rotglühendem, vorher sorgfältig im Vakuum entgastem Magnesiumpulver in einem Quarzrohr hergestellt. Das von Spuren Feuchtigkeit befreite Gas wurde in einem Rundkolben aufbewahrt.

Für die Trennversuche wurde das Wasserstoff—Deuterium-Gemisch mit der zunächst auf die Temperatur der flüssigen Luft ab-

[1]) PETERS, K., Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) **44**. [2]) STOCK, A. und RITTER, G, Z. physik. Chem. (A) **119** (1926) **333**; **139** (1928) **47**.

gekühlten Aktivkohle in Berührung gebracht und dann die Temperatur weiter gesenkt, soweit dies mit den beschriebenen Hilfsmitteln möglich war. Dann wurde das Gas mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe und einer dahintergeschalteten Quecksilberhubpumpe[1]) fraktioniert abgepumpt und in verschiedenen Kolben gesammelt, aus denen es später mit dem gleichen Pumpenaggregat zur Dichtebestimmung in die Gaswage gepumpt wurde. Da außerordentlich kleine Verunreinigungen, z. B. mit Luft, bereits einen viel zu großen Deuteriumgehalt vortäuschen können, wurden die Dichtemessungen in einzelnen Fällen wiederholt, nachdem die betreffende Gasfraktion noch einmal durch Adsorption und Desorption bei der Temperatur der flüssigen Luft sicher von allen möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen befreit worden war.

Durch Vorversuche wurde zunächst bestätigt, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht nur adsorbierter Wasserstoff, sondern auch Deuterium noch leicht quantitativ von der Aktivkohle abgepumpt werden kann, daß diese Temperatur also auch weit oberhalb der kritischen Adsorptionstemperatur des Deuteriums liegt, und der Versuch einer quantitativen Trennung bei dieser Temperatur deshalb aussichtslos ist. Auch ein Abkühlen der Kohle auf —205° C durch Verdampfen flüssiger Luft bei vermindertem Druck genügte noch nicht für die Trennung.

Ferner bestätigte sich durch einen Vorversuch die von den früheren Gastrennversuchen bekannte Regel, daß die Trennschärfe schnell nachläßt, wenn man mit der zu trennenden Gasmenge wesentlich über 50 cm^3 Gas je Gramm Kohle hinausgeht.

Unser Apparat enthielt nur 3 g Aktivkohle und diese Menge konnte nicht geändert werden, ohne den Apparat zu zerstören. Andererseits war es wünschenswert, die Trennung mit einer nicht zu kleinen Gasmenge auszuführen, um genügend große Fraktionen für die Dichtebestimmung zu erhalten. Es wurde deshalb versucht, zunächst eine Vorkonzentration dadurch zu erreichen, daß 354·2 cm^3 H_2-HD-D_2-Gemisch bei —217·4°, der tiefsten bei diesem Versuch erreichten Temperatur, in zwei Fraktionen zerlegt wurde. Nach beendeter Adsorption wurde noch ein Druck von 110 mm über dem Adsorbat gemessen, der nach den Erfahrungen bei anderen Gasen viel zu hoch war für eine erfolgreiche Trennung. Da aber keine

[1]) PETERS, K., Chem. Fabrik **10** (1937) **292**.

Möglichkeit bestand, die Temperatur weiter zu senken, wurde die Desorption begonnen und solange fortgesetzt, bis der Druck über der Aktivkohle weniger als 1 mm betrug. Es wurden so 213 cm³ Gas mit einem mittleren Molekulargewicht von 2·206 entsprechend 9·5% Deuterium abgepumpt und 141·2 cm³ Wasserstoff mit 12·6% Deuterium blieben adsorbiert. Die Anreicherung war also bei dieser Vortrennung, wie erwartet, nur gering.

Der Versuch wurde nun mit den 141·2 cm³ und der gleichen Aktivkohle fortgesetzt. Während die Temperatur anstieg, wurden im Laufe von etwa 1 Stunde die folgenden vier Fraktionen abgepumpt:

Fraktion	Temperatur Grad	abgepumpte Menge cm³	Mittleres Molgewicht
1	von −271 bis −210·7	69·0	2·00
2	von −211 bis −206·7	28·6	2·00
3	von −206·7 bis −201·8	25·2	2·64
4	Rest	18·4	3·09
		141·2	

Obwohl es infolge der mangelhaften Versuchseinrichtung nicht möglich war, den aus der Tabelle ersichtlichen unerwünschten und viel zu schnellen Temperaturanstieg zu verhindern, so konnte der Druck über der Kohle doch wenigstens dauernd unter 1 mm gehalten werden und man erkennt, daß trotz dieser Mängel bereits ein ausgezeichneter Trenneffekt erzielt worden ist.

Die beiden ersten Fraktionen hatten innerhalb der Fehlergrenzen unserer Meßmethode die gleiche Dichte wie gewöhnlicher Wasserstoff. Der Dichte der dritten Fraktion entspricht ein D_2-Gehalt von 31% und der vierten ein D_2-Gehalt von 53%. Nun ist aber das Deuterium in dem wasserstoffreichen Gemisch größtenteils als Deuteriumwasserstoff DH enthalten. Da nun die erste und zweite Fraktion weniger als 0·5% HD und D_2 enthalten, wird man annehmen können, daß die vierte Fraktion praktisch frei von H_2 ist. Diese Fraktion würde demnach aus 17·2 cm³ HD und 1·2 cm³ D_2 bestehen. Für die dritte Fraktion errechnet sich unter der Annahme, daß sie frei von D_2 ist, eine Zusammensetzung von 16·0 cm³ HD und 9·2 cm³ H_2.

Da das Gleichgewicht $K = (HD)/(H_2)(D_2)$ für verschiedene Temperaturen bekannt ist[1]), kann man die Zusammensetzung der er-

[1]) Farkas, L., Naturwiss. 22 (1934) 617.

haltenen Fraktionen zu den Gleichgewichtskonzentrationen der drei Molekülarten H_2, HD und D_2 im Ausgangsgas in Beziehung setzen und außerdem läßt sich auf einfache Weise der D_2- und HD-Gehalt in der bei der Vortrennung entfernten Fraktion abschätzen (Zeile 3 der folgenden Tabelle). In den ersten beiden Zeilen der folgenden Tabelle sind für das angewandte Deuterium—Wasserstoff-Gemisch mit 10% Deuterium die berechneten Gleichgewichtskonzentrationen bei Zimmertemperatur und 427° C angegeben. Die letzten Zahlen sind mit eingetragen, weil der verwendete schwere Wasserstoff bei Rotglut hergestellt worden ist und die Gleichgewichtskonzentrationen möglicherweise einer höheren als der Zimmertemperatur entsprechen. Man erkennt aber, daß für vorliegende Betrachtung die Unterschiede keine Rolle spielen. Die geringe Verarmung an Deuterium in der Vorfraktion kann außer auf die ungünstigen Trennbedingungen auch darauf zurückzuführen sein, daß aus dem bei der verwendeten Apparatur relativ großen Gasraum über dem Adsorbat viel Gas mit abgepumpt wurde, das noch nicht mit der Aktivkohle im Gleichgewicht war.

Gas	% H_2	% HD	% D_2
Ausgangsgas Gleichgewichtskonzentration bei 25° C	81·5	17·0	1·5
Ausgangsgas Gleichgewichtskonzentration bei 427° C	81·5	17·9	1·0
Vorfraktion (213 cm³) berechnet, bezogen auf Zeile 1	84·8	14·1	1·1
Fraktion 1 (69 cm³)	100·0	0·0	0·0
Fraktion 2 (28·6 cm³)	100·0	0·0	0·0
Fraktion 3 (25·2 cm³)	65·3	36·5	0·0[1]
Fraktion 4 (18·4 cm³)	0·0[1]	93·5	6·5

Wenn durch die vorliegenden Versuche infolge der ungenügenden Meßgenauigkeit und behelfsmäßigen Apparatur auch nicht einwandfrei bewiesen ist, daß die letzte Fraktion tatsächlich frei von H_2 und die vorletzte frei von D_2 war, so genügen die Versuche doch, um zu beweisen, daß mit Hilfe der fraktionierten Desorption eine bessere Trennung der Wasserstoffisotopen erreicht wird als mit irgendeiner anderen Arbeitsweise, und daß zweifellos die quantitative Trennung

[1]) angenommen.

der Molekülsorten H_2, HD und D_2 voneinander ohne weiteres ausführbar sein wird, wenn man die eingangs besprochenen optimalen Trennbedingungen einhält.

Wie weit eine Trennung der ortho- und para-Modifikation des Wasserstoffs und Deuteriums möglich sein wird, läßt sich allerdings auf Grund dieser Versuche nicht vorhersagen, doch müßte nach dem, was über die Dampfdrucke dieser Modifikation bekannt ist, auch eine solche Trennung nach der gleichen Methode grundsätzlich möglich sein, wenn die katalytische ortho-para-Umwandlung an der Aktivkohle dabei nicht stört.

Auf Grund der bei den beschriebenen orientierenden Versuchen mit den Wasserstoffisotopen erzielten günstigen Ergebnisse kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die beschriebene Methode der fraktionierten Desorption bei hohem Vakuum auch für die Trennung der Isotopen anderer Elemente ein sehr wirksames Hilfsmittel sein wird.

Zusammenhänge zwischen Sorption von Gasen und ihrem Molekülbau.

Von

Kurt Peters und **Walther Lohmar.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 37.)

Bei Edelgasen und Methan zeigen Adsorptionsisothermen im $\log a/\log p$-Diagramm einen geradlinigen Verlauf. Bei Äthan, Propan, Normalbutan und Isobutan besteht diese einfache Beziehung zwischen Gasdruck und adsorbierter Gasmenge nicht, und außerdem ist der Adsorptionsvorgang nicht reversibel. Beim Übergang von höheren zu tieferen Drucken über dem Adsorbat werden „Desorptionsisothermen" erhalten, die bei niedrigeren Drucken liegen als die entsprechenden Adsorptionsisothermen, eine Erscheinung, die in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Molekülbau der Gase steht.

Gegen die von OSTWALD aufgestellte[1]) und zumeist in der Bezeichnungsweise von FREUNDLICH[2]) geschriebene, empirische Formel für die Adsorptionsisotherme $a = \alpha \cdot p^{1/n}$ sind zwar häufig Bedenken geäußert worden[1]), sie hat aber den Vorteil, bei bestimmten Gasen in gewissen Druck- und Temperaturbereichen die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen gut wiederzugeben und Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit im $\log a/\log p$-Diagramm in einfachster Weise als Abweichung von der Geradlinigkeit erkennen zu lassen. Vor einigen Jahren wurden nun Messungen mit Edelgasen angestellt, weil bei diesen infolge ihres einfachen Molekülbaus und ihrer chemischen Indifferenz zu erwarten war, daß die Adsorptionsgesetze in ihrer einfachsten Form in Erscheinung treten würden[3]). Im Druckbereich von Bruchteilen eines Millimeters bis zu etwa 100 mm und bei Temperaturen bis etwas unterhalb der kritischen Temperatur der betreffenden Edelgase wurde damals eine auffallend gute Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der obigen Gleichung gefunden.

Wenn auch eine physikalisch-chemisch befriedigende Deutung dieser Isothermenformel nicht bekannt ist, so ist doch auf Grund

[1]) Vgl.: HÜCKEL, E., Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1928. S. 18. [2]) FREUNDLICH, H., Kapillarchemie. 4. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930. Bd. I. S. 155. [3]) PETERS, K. und WEIL, K., Adsorptionsversuche mit schweren Edelgasen. Z. physik. Chem. (A) 148 (1930) 1.

der ausgezeichneten Wiedergabe der genannten Messungen durch diese Gleichung anzunehmen, daß sie zumindest für die Edelgasadsorption einen Grenzfall eines bisher noch unbekannten allgemein gültigen Adsorptionsgesetzes darstellt. Wenn nun in dem gleichen Druck- und Temperaturbereich, in dem diese Formel für Edelgase strenge Gültigkeit hat, bei anderen Gasen Abweichungen gefunden werden, wird man also berechtigt sein, diese Abweichungen allein gewissen Eigenschaften der Gase zuzuschreiben, die sich aus der Verschiedenheit ihres Molekülbaus von der Edelgasstruktur ergeben.

Um den Einfluß des Molekülbaus von Gasen auf ihre Adsorption zu messen, erschienen die Anfangsglieder der Paraffinreihe besonders geeignet. Das Methan wegen seiner edelgasähnlichen Struktur und die übrigen Kohlenwasserstoffe, weil mit einem Fortschreiten in der homologen Reihe sich auch die Eigenschaften der Gase schrittweise verändern und weil bei den Isomeren schließlich die Möglichkeit gegeben ist, Vergleichsmessungen mit Gasen von gleicher Molekülgröße aber von verschiedenem Molekülbau auszuführen. Schließlich ist für die Zulässigkeit des Vergleichs mit Adsorptionsmessungen an Edelgasen noch von Bedeutung, daß sich die für die Adsorption maßgebenden physikalischen Konstanten der niederen Paraffinkohlenwasserstoffe von den entsprechenden Konstanten des Argons, Kryptons und Xenons nicht um allzu große Beträge unterschieden.

Voraussetzung für die beabsichtigten Messungen war aus folgenden Gründen ein außerordentlich hoher Reinheitsgrad der zur Adsorption gelangenden Gase. Schon sehr geringe den Dampfdruck einer Substanz erhöhende Verunreinigungen können bei der Adsorption den Druck über der adsorbierten Phase stark verändern. Wenn die Messung der Isothermen im Bereich sehr niedriger Drucke und in der Nähe der kritischen Temperatur eines Gases erfolgt, so können sich nämlich unter Umständen leichter flüchtige Verunreinigungen in der Weise auswirken, daß der Druck um ein Vielfaches zu groß gefunden wird, weil er ausschließlich durch die weniger stark adsorbierte Verunreinigung bedingt wird, auch wenn diese beispielsweise nur in einer Menge von $^1/_{10}$% und weniger vorhanden ist. Der leichter flüchtige Gasbestandteil kann unter diesen Verhältnissen quantitativ desorbiert werden, eine Tatsache, die zur quantitativen Trennung und Reindarstellung von Gasen benutzt werden kann[1]).

[1]) Peters, K. und Weil, K., Zur Kenntnis der Gastrennung durch Adsorption an Kohle. Z. angew. Ch. **43** (1930) 608.

Ausführung der Messungen.

Die Reindarstellung der Kohlenwasserstoffe Methan, Äthan, Propan, *n*-Butan und *i*-Butan erfolgte durch fraktionierte Desorption im Vakuum und ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben[1]). Die Gase wurden in Mengen, wie sie jeweils für eine Meßreihe erforderlich waren, in zugeschmolzenen Glaskölbchen mit Zerschlagventil aufbewahrt und hatten einen Reinheitsgrad von 99·98 % ± 0·02 %. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung, die durch Hahn 2 mit einer Vakuumapparatur verbunden war. Im Röhrchen *K* befand sich 1 g Aktivkohle „Supersorbon IV"[2]), die vor jedem Versuch durch einstündiges Erhitzen auf 400° im Vakuum vollständig entgast wurde. Die reinen Gase wurden durch Hahn 3 in die Bürette *B* gefüllt und das Volumen unter Berücksichtigung der Raumtemperatur und des Barometerstandes gemessen. Die Adsorptionsmessungen wurden in der Weise vorgenommen, daß das Röhrchen *K* in ein Flüssigkeitsbad von konstanter Temperatur eingetaucht wurde und kleine genau gemessene Gasmengen durch Hahn 3 und 1 durch den kapillaren Weg mit der *A*-Kohle in Berührung gebracht wurden. Die Einstellung des Gleichgewichtsdrucks wurde abgewartet, was für jeden Meßpunkt 15 bis 20 Minuten in Anspruch nahm. Bis zu einem Druck von 5 mm wurde mit einem MacLeod-Manometer *L* gemessen, das durch Hahn 1 abstellbar war. Zur Messung höherer Drucke diente

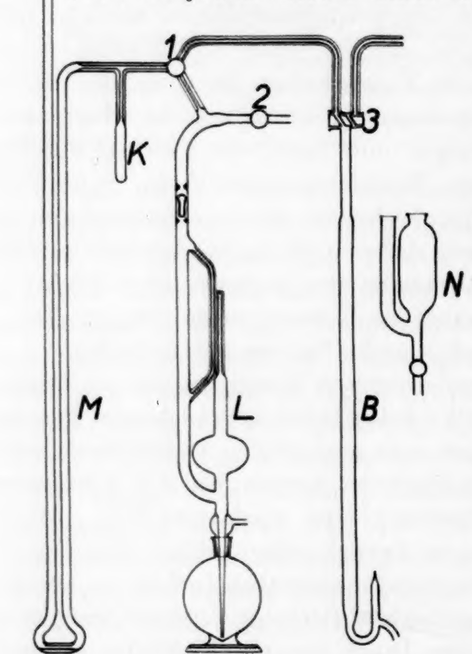


Fig. 1.

[1]) Peters, K. und Lohmar, W., Z. angew. Ch. **50** (1937) 40 und Beiheft Nr. 25 der Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker 1937. Brennstoff-Chem. **18** (1937) 41/48. [2]) Lurgi, Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H., Frankfurt a. M.

das geschlossene Manometer *M*. Zur Ermittlung der adsorbierten Gasmenge wurde die übliche Korrektur für die in der Gasphase verbleibenden Menge des Gases angebracht[1]), und sämtliche Gasvolumina auf 0° und 760 mm *Hg* umgerechnet. Die Temperatur der Aktivkohle wurde ständig mit Dampfdruckthermometern nach STOCK kontrolliert. Die so erhaltenen Werte von Gasmenge *a* und zugehörigem Druck *p* über der adsorbierten Phase ergeben in bekannter Weise die Adsorptionsisotherme.

Jede einzelne Meßreihe wurde dann in umgekehrter Richtung wiederholt, indem nach und nach genau gemessene Mengen des adsorbierten Gases aus dem Adsorbat entfernt wurden, indem durch Hahn 2 kleine Gasmengen in eine *Hg*-Bürette gepumpt wurden. Dies wurde mit einem Pumpenaggregat bewerkstelligt, das aus einer *Hg*-Diffusionspumpe und einer modifizierten TÖPLER-Pumpe in Serienschaltung besteht[2]). Das Abpumpen wurde solange fortgeführt, bis von der Aktivkohle kein Gas mehr abgegeben wurde. Nach Abpumpen jeder Teilprobe wurde jeweils wieder die Einstellung des konstanten Drucks abgewartet und der Druck wie oben gemessen. Ein Teil des Gases ließ sich in vielen Fällen, in denen die Meßtemperatur nicht weit von der kritischen Adsorptionstemperatur[3]) entfernt war, auch bei lange dauerndem Pumpen nicht entfernen; es wurde durch Erwärmen der Aktivkohle ausgetrieben und mit dem Gas in der Bürette vereinigt. Die Menge des insgesamt abgepumpten Gases wurde dann festgestellt. Sie stimmte in jedem Fall genau mit der ursprünglich angewandten überein. Durch diese Art der Messung war gleichzeitig für jeden einzelnen Versuch der Nachweis erbracht, daß Meßfehler weder durch Verunreinigung noch durch sonstige Veränderungen der Kohlenwasserstoffe stattgefunden haben können. Diese Kontrollmessung ist deshalb wichtig, weil beispielsweise Undichtigkeiten in der Apparatur oder Zersetzung von Kohlenwasserstoffen beim Abpumpen durch die *Hg*-Dampfstrahlpumpe zu Fehlschlüssen Anlaß geben können.

Nach allem, was über die Adsorption von Gasen an festen Adsorbentien bekannt ist, wäre zu erwarten gewesen, daß die nach dieser

[1]) PETERS, K. und WEIL, K., Adsorptionsversuche mit schweren Edelgasen. Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 1. [2]) PETERS, K., Eine zweckmäßige Anordnung von Vakuumpumpen. Chem. Fabrik **10** (1937) **292**. [3]) PETERS, K. und LOHMAR, W., Z. angew. Ch. **50** (1937) 40 und Beiheft Nr. 25 der Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker 1937. Brennstoff-Chem. **18** (1937) 41/48.

Abpumpmethode erhaltenen Meßpunkte auf der Adsorptionsisotherme liegen, die durch Hinzufügen des Gases zum Adsorptionsmittel erhalten worden ist. Daß dies bei Methan der Fall ist, beweisen die folgenden Messungen; für Äthan, Propan und die beiden Butane erhält man aber Desorptionsisothermen, die von den Adsorptionsisothermen deutlich verschieden sind.

Vergleich einer Adsorptionsisotherme des Methans mit denen der Edelgase.

Die bei — 80° gemessenen Werte für die Adsorptions- und Desorptionsisotherme des Methans sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Methan: — 80° C.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	p mm Hg	a cm³	p mm Hg
1·2	0·12	3·2	0·72
3·3	0·80	5·5	2·0
6·3	2·7	11·7	7·0
9·0	5·1	16·2	15·0
16·1	14·5	22·0	26·0
19·5	21·5	29·5	46·0
24·4	33·0		
29·7	48·0		
36·2	67·0		

Aus Fig. 2 ist zu erkennen, daß die bei — 80° gemessenen Punkte der Adsorptionsisotherme des Methans (vgl. Tabelle 1) im logarithmischen Maßstab aufgetragen auf einer Geraden liegen (○), ebenso wie die — 80°-Isothermen des Argons, Kryptons und Xenons, die aus einer früheren Arbeit von PETERS und WEIL[1]) in dieses Diagramm übertragen sind. Die nach dem Desorptionsverfahren ermittelten Meßpunkte (●) zeigen keine Abweichungen von der durch Hinzufügen von Gas zum Adsorbat erhaltenen Isotherme. Die Messungen bestätigen für Methan und die Edelgase die bisher als allgemeingültig angesehene Tatsache, daß die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts ein reversibler Vorgang ist.

Außer dieser allgemeinen Ähnlichkeit, zwischen der Methan- und der Edelgasadsorption, zeigt das Methan aber besonders eine auffallende Ähnlichkeit in seinem Adsorptionsverhalten wie das

[1]) PETERS, K. und WEIL, K., Adsorptionsversuche mit schweren Edelgasen Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 1.

Krypton, worauf bereits von PROPFE[1]) hingewiesen worden ist. Wenn diese Übereinstimmung auch so weit geht, daß bei einem Gasdruck von etwa 4 mm über dem Adsorbat bei $-80°$ die adsorbierten Volumina Methan und Krypton sogar absolut übereinstimmen, so weist die verschiedene Neigung der beiden $-80°$-Iosthermen (vgl. Fig. 2)

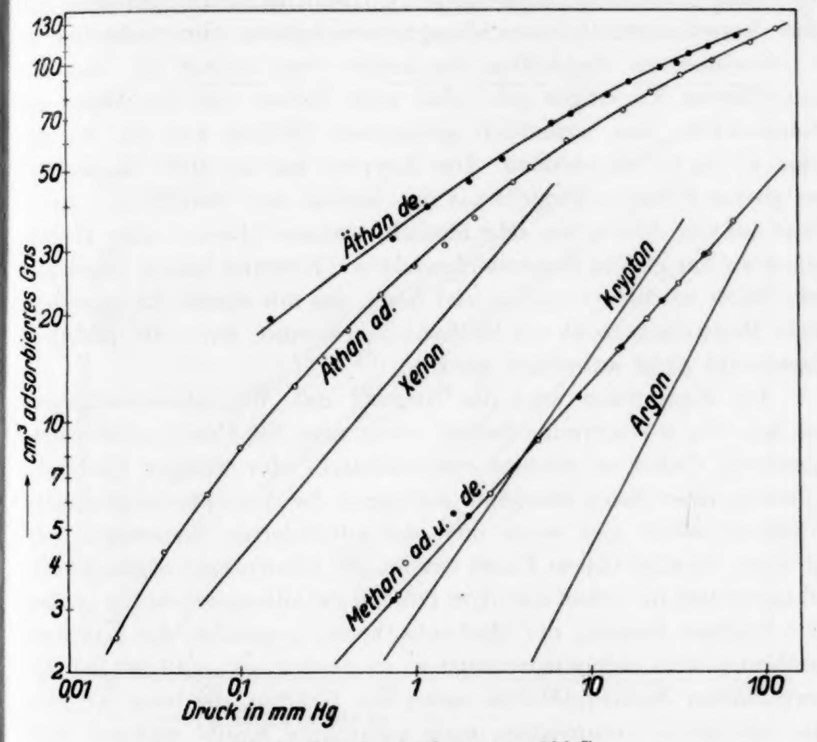


Fig. 2. Sorptionsisothermen $-80°$ C.

auch auf charakteristische Unterschiede der Methan- und Kryptonadsorption hin. Für eine eingehende theoretische Diskussion der Ursachen dieser Verschiedenheiten wird ein größeres experimentelles Material erforderlich sein und vor allem werden die Vergleichsmessungen wohl am besten bei übereinstimmenden Zuständen der Gase vorzunehmen sein. Obwohl nun in vorliegendem Fall die $-80°$-Isotherme des Methans etwa 30° oberhalb und die des Kryptons etwa 20° unterhalb der kritischen Temperatur dieser beiden Gase

[1]) PROPFE, A., Dissertation Bonn 1933.

liegt, kann man doch einige Feststellungen über ihr Adsorptionsverhalten machen. Da der Wirkungsquerschnitt nach BRÜCHE[1]) bei Krypton und Methan sehr ähnlich ist, kann man zunächst aussagen, daß diesem Wirkungsquerschnitt offenbar auch bei der Gasadsorption eine besondere Bedeutung beizumessen ist. Da andererseits die Isothermen nicht identisch sind, wird man annehmen müssen, daß die Verschiedenheit des Adsorptionsverhaltens durch bestimmte Unterschiede im Molekülbau der beiden Gase bedingt ist. Aus den angeführten Messungen geht aber auch hervor, daß die Masse der Gasmoleküle von wesentlich geringerem Einfluß auf die Adsorption ist als ihr Molekülbau. Das Krypton hat ein mehr als fünfmal so großes Molekulargewicht als das Methan und verhält sich trotzdem bei der Adsorption sehr ähnlich, während Benzol oder Hexan, die etwa das gleiche Molekulargewicht wie Krypton haben, ungeheuer viel fester adsorbiert werden und Neon, das mit seinem Atomgewicht dem Molekulargewicht des Methans nahekommt, bei -80° praktisch überhaupt nicht adsorbiert wird.

Im allgemeinen wird die Neigung der Adsorptionsisothermen im $\log a/\log p$-Diagramm flacher, wenn man bei ähnlich zusammengesetzten Gasen zu leichter verdichtbaren oder weniger flüchtigen Gliedern einer Reihe übergeht, wenn man die Adsorptionstemperatur niedriger wählt und wenn man die adsorbierten Gasmengen vergrößert. In allen diesen Fällen werden die Adsorptionsvorgänge komplizierter und im Gebiet niedriger Drucke die Adsorptionskräfte größer. Die stärkere Neigung der Methanisotherme gegenüber der Kryptonisotherme wird dementsprechend so zu deuten sein, daß bei der Adsorption der Methanmoleküle außer den Kräften, die beim Krypton die Adsorption verursachen, noch zusätzliche Kräfte wirksam sind. Wenn man dabei an elektrische oder an Valenzkräfte denkt, hätte man sich den Vorgang als eine Überlagerung des reinen oder mechanischen Adsorptionsvorgangs, wie man ihn bei Edelgasen annehmen kann, durch elektrostatische Anziehungen oder durch eine Art Chemosorption vorzustellen. Bei höheren Gasdrucken über dem Adsorbat wird die Methanadsorption relativ schwächer als die Kryptonadsorption, was dann in obigem Sinne durch ein Wirksamwerden von abstoßenden Kräften nach hinreichender Bedeckung der Oberfläche mit Molekülen gedeutet werden könnte.

---

[1]) BRÜCHE, Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln. Erg. exakt. Naturwiss. 8 (1929) 222/223.

Die Adsorptionsisothermen von Äthan und Propan.

Die auf gleiche Weise wie die des Methans aufgenommene Adsorptionsisotherme des Äthans bei $-80°$ C zeigt im $\log a/\log p$-Diagramm schon bei einem Druck von wenigen Millimeter *Hg* keinen geradlinigen Verlauf mehr (vgl. Fig. 2 und Tabelle 2). Die Abweichungen liegen in Richtung einer geringeren Gasadsorption als der Isothermengleichung entspricht, wenn der Druck über dem

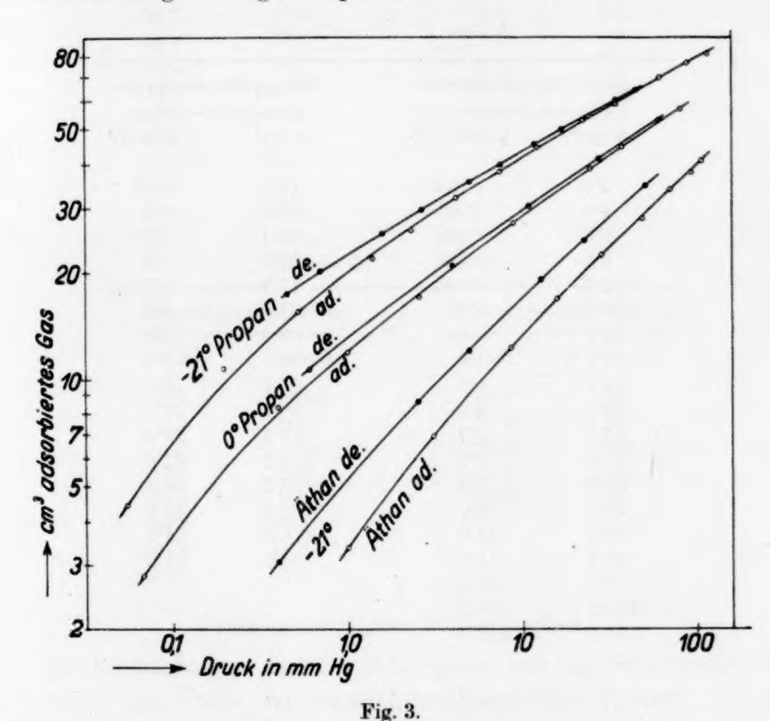


Fig. 3.

Adsorbat wächst. Werden aber von der adsorbierten Gasmenge a einige Kubikzentimeter b desorbiert, dann hat das zurückbleibende Adsorbat, bei dem die Gasmenge $a-b$ adsorbiert ist, einen geringeren „Dampfdruck" als ein Adsorbat, das man durch Adsorption von $a-b$ cm³ erhält. Werden weitere c cm³ desorbiert, dann ergibt sich dieser Unterschied in den Drucken bei der Adsorption und der Desorption ebenfalls. Auf diese Art wird eine ganz andere Isothermenkurve erhalten, die im Gegensatz zur „Adsorptionsisotherme" als „Desorptionsisotherme" bezeichnet wird. Die Punkte

der Desorptionsisotherme (●) liegen für gleiche Mengen des adsorbierten Gases stets bei niedrigeren Drucken als die entsprechenden Punkte der Adsorptionsisotherme (○).

In den folgenden Tabellen 2 bis 5 sind Meßwerte für Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Äthan und Propan wiedergegeben. Die Messungen sind in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.

Tabelle 2. Äthan −80°.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	p mm Hg	a cm³	p mm Hg
2·6	0·019	19·3	0·15
4·4	0·036	27·0	0·4
6·3	0·064	32·1	0·6
8·6	0·099	39·5	1·2
12·7	0·21	47·3	2·1
18·1	0·42	53·8	3·2
23·1	0·64	69·4	6·0
27·3	1·0	72·7	8·0
31·3	1·5	82·1	13·0
36·6	2·2	88·5	17·0
47·0	3·7	97·5	26·0
51·2	4·7	101·2	32·0
61·5	7·5	106·2	38·0
74·8	16·0	111·8	49·0
83·5	23·0	118·2	64·0
93·9	34·0	120·0	71·0
102·5	51·0		
115·2	86·0		
124·8	118·0		

Tabelle 3. Äthan −21°.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	p mm Hg	a cm³	p mm Hg
3·4	1·0	3·1	0·4
7·0	3·1	8·7	2·6
12·4	8·6	12·0	5·0
16·9	16·0	19·2	13·0
22·5	29·0	24·6	23·0
28·5	49·0	34·6	51·0
33·8	70·0		
38·3	93·0		
41·2	108·0		

Tabelle 4. Propan −21°.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	*p* mm *Hg*	*a* cm³	*p* mm *Hg*
4·5	0·055	17·5	0·45
10·7	0·195	20·2	0·7
15·5	0·53	25·6	1·6
22·1	1·4	29·8	2·7
26·5	2·35	35·8	5·0
32·1	4·2	39·8	7·6
38·3	7·5	45·4	12·0
44·7	12·5	49·7	17·0
53·0	22·5	60·4	35·0
59·8	34·5	64·4	45·0
70·0	62·0		
76·7	90·0		
81·7	117·0		

Tabelle 5. Propan 0°.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	*p* mm *Hg*	*a* cm³	*p* mm *Hg*
2·8	0·069	10·3	0·6
8·4	0·40	20·7	4·0
11·9	1·00	30·5	11·0
17·0	2·6	41·1	28·0
27·4	9·0	53·0	62·0
38·8	24·5		
44·8	38·0		
57·0	81·0		

Prüfung möglicher Fehlerquellen.

Die Beobachtung, daß die Adsorption von Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom zu verschiedenen „Gleichgewichtsdrucken" über dem Adsorbat führt, je nachdem ob man sich dem betreffenden Zustand durch Druckerhöhung oder durch Druckverminderung nähert, steht im Widerspruch zu den heutigen Anschauungen über Adsorptionsgleichgewichte.

Eine sorgfältige Prüfung von Fehlerquellen, die möglicherweise diese Erscheinung vorgetäuscht haben könnten, war deshalb erforderlich.

Zunächst war zu prüfen, ob nicht etwa eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung bei Messung der Adsorptionsisotherme für diesen Druckunterschied verantwortlich zu machen war. Deshalb

wurde eine Reihe von Messungen ausgeführt, bei denen sowohl nach Hinzufügen als auch nach Abpumpen bestimmter Gasmengen der Druck über dem Adsorbat über längere Zeiten beobachtet wurde. Es zeigte sich dabei, daß 10 bis 20 Minuten, eine Zeit, die bei sämtlichen in den Tabellen angeführten Meßpunkten abgewartet wurde, in allen Fällen zur Einstellung eines konstanten Drucks ausreichten. In weiteren 18 Stunden änderte sich dann der Druck nicht mehr. Damit ist gleichzeitig bewiesen, daß nicht etwa eine Abkühlung des Adsorbats bei der Desorption oder eine unbeabsichtigte Temperaturerhöhung durch Adsorptionswärme beim Hinzufügen von Gas für die gefundenen Druckunterschiede verantwortlich gemacht werden können. Durch wiederholte Messungen, die besonders zahlreich beim Äthan ausgeführt worden sind, erwiesen sich die gefundenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen als einwandfrei reproduzierbar. Die beschriebenen Druckunterschiede sind bei verschiedenen Temperaturen in gleicher Weise und außer beim Äthan auch beim Propan und den beiden Butanen beobachtet worden.

Um zu entscheiden, ob etwa in der Versuchsanordnung eine versteckte Fehlerquelle lag, wurden noch eine Anzahl Kontrollmessungen mit stark veränderten Versuchsbedingungen ausgeführt, obwohl die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein einer solchen Fehlerquelle schon deshalb äußerst gering war, weil sie sich dann auch bei Methan und den Edelgasen hätte störend bemerkbar machen müssen.

Die Aktivkohle befand sich bei den oben angeführten Messungen in einem einseitig geschlossenen Röhrchen von 8 mm lichter Weite und bildete darin eine Schicht von 40 mm Höhe. Diese Anordnung der Aktivkohle könnte zu dem Einwand Anlaß geben, daß sich bei der Adsorption kein einheitliches Adsorbat bildet, sondern daß die obersten Schichten an dem zu adsorbierenden Stoff übersättigt und die unteren nur gering beladen werden, ein Einwand, der allerdings nur unter der höchst unwahrscheinlichen Annahme berechtigt wäre, daß zwischen adsorbierter und gasförmiger Phase kein fortgesetzter Gasaustausch stattfindet. Um aber auch diesen möglichen Einwand zu entkräften, wurde das Aktivkohlegefäß gegen ein anderes ausgetauscht, das die Form einer stark abgeplatteten Kugel hatte, mit einem Durchmesser von 25 mm und 7 mm Höhe. Als Adsorptionsmittel kam μ-fein gemahlene Aktivkohle zur Anwendung, die in 3 mm durchschnittlicher Schichthöhe eingefüllt war. Die Aktiv-

kohle wurde durch Mahlen in einer Vakuum-Kugelmühle auf die angegebene Korngröße gebracht[1]). Nach der üblichen Entgasung des Adsorptionsmittels bei 400° wurden die Adsorptionsmessungen wie oben beschrieben ausgeführt. Die Meßergebnisse stimmten vollkommen mit den zuerst erhaltenen überein, insbesondere waren auch die Druckunterschiede bei der Adsorptions- und Desorptionsisotherme dieselben. Adsorptionsmessungen an Chlorzink-A-Kohle der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Leverkusen) Marke A. K. T. II ergaben mit ganz geringen Abweichungen die gleichen Werte. Der Druckunterschied zwischen der Desorptions- und Adsorptionskurve blieb auch bestehen, wenn die Menge der Aktivkohle variiert wurde. Auch Isothermen bei anderen Temperaturen zeigten bei der Desorption und Adsorption einen verschiedenen Verlauf.

Als weitere Fehlerquelle war die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß durch den Adsorptionsvorgang oder beim Abpumpen die Gase in irgendeiner Weise Veränderungen erleiden, die sich bei der Messung der Isothermen störend bemerkbar machen. Um bei der Prüfung dieser Frage außerdem gleichzeitig den denkbaren Fall einer Veränderung des Gases durch Isomerisationsreaktionen in Betracht zu ziehen, wurde der im folgenden beschriebene Versuch mit *i*-Butan ausgeführt, mit dem, wie weiter unten nachgewiesen wird, ebenfalls die Verschiedenheit von Adsorptions- und Desorptionsisothermen gefunden wurde.

67·0 cm^3 *i*-Butan wurden bei 0° mit 1 g Aktivkohle in Berührung gebracht. Es stellte sich nach 10 Minuten ein konstanter Druck von 80·0 mm *Hg* ein, in Übereinstimmung mit einer vorher gemessenen Adsorptionsisotherme. Dieser Druck änderte sich innerhalb von 24 Stunden nicht. 12·0 cm^3 *i*-Butan wurden dann abgepumpt und es stellte sich ein Druck von 29 mm *Hg* ein, der der Desorptionsisotherme entsprach und ebenfalls 24 Stunden unverändert blieb. Die an der Kohle nun noch adsorbierten 55·0 cm^3 *i*-Butan (das ist einschließlich der geringen über dem Adsorbat im Gasraum befindlichen Menge) wurden nun bei 100° restlos desorbiert und nach dem Abkühlen der Aktivkohle auf 0° wieder adsorbiert. Der gefundene Druck von 36·5 mm *Hg* stimmte wieder mit dem der Adsorptionsisotherme überein und lag 7·5 mm höher als der

[1]) PETERS, K. und WARNECKE, A., Physikalische und chemische Untersuchungen über Flözgase. Glückauf **69** (1933) 1181, 1210.

Druck vor dem restlosen Abpumpen des Gases. Damit ist bewiesen, daß irgendwelche Verunreinigungen des Gases oder eine Trennung des Gases in Bestandteile von verschiedenem Adsorptionsverhalten nicht für den Druckunterschied verantwortlich gemacht werden können und daß tatsächlich ein und dieselbe Gasmenge zwei verschiedene wohl definierte Drucke über der gleichen Menge Adsorptionsmittel aufweist, je nachdem ob man sich dem Druckgleichgewicht über dem Adsorbat von einem höheren oder niedrigeren Drucke nähert. Dieser Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Das Ergebnis ist immer dasselbe, das Verhältnis p/a bei der Desorption ist kleiner als bei der Adsorption.

Deutung des Isothermenverlaufes und der Druckunterschiede bei Adsorption und Desorption.

Ein aus b Gramm Adsorptionsmittel und a cm^3 Gas bestehendes binäres System hat einen durch die Temperatur eindeutig bestimmten „Dampfdruck", wenn Edelgase, Methan oder Wasserstoff adsorbiert sind. Sind aber Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen adsorbiert, so findet man zwei verschiedene „Dampfdrucke", die außer durch die Temperatur durch die Art bestimmt werden, wie das Adsorbat hergestellt wird. Es handelt sich offenbar um zwei verschiedene „Modifikationen" des gleichen Adsorbats, und man muß zur Erklärung zwei Arten der adsorptiven Bindung annehmen, die sich durch ihre Festigkeit oder ihren Energieinhalt unterscheiden. Im folgenden wird eine Deutung dieser Erscheinung versucht.

Zwischen den höheren Kohlenwasserstoffen und dem Methan besteht der relativ größte Unterschied in der Feldwirkung entsprechend dem Übergang von dem zentralsymmetrischen Methanmolekel zu den langgestreckten Molekülen höherer Kohlenwasserstoffe. Man kann sich diese als Stäbchen von gleichem Querschnitt wie die Methanmolekel vorstellen, eine Annahme, die auch insofern berechtigt ist, als Röntgenanalysen höherer Paraffine[1]) ebenfalls dieses Bild vermitteln. Wird ein Edelgasatom oder ein Methanmolekel, für das man der Einfachheit halber Kugelgestalt annehmen kann, adsorbiert, so wird die adsorptive Kraft von allen Seiten in gleichem Abstand denselben Betrag an Energie ausmachen und

---

[1]) Ewald, P. P. und Herrmann, C., Strukturberichte 1913 bis 1926. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. S. 683, 691.

damit eine völlig gleichartige durchschnittliche Adsorption aller Gasmoleküle gewährleisten. Wird dagegen ein höherer Kohlenwasserstoff, z. B. Äthan adsorbiert, so kann das adsorbierte Molekül infolge seiner Stäbchenform gegenüber der Oberfläche verschiedene Lagen einnehmen. Die beiden Grenzfälle wären, daß das Molekül einmal mit seiner Längsachse senkrecht und einmal parallel zur Oberfläche zur Adsorption gelangt. Ein Vorbild für die Annahme, daß die adsorbierten Moleküle mit ihrer Längsachse einen steilen Winkel zur Oberfläche einnehmen können, ist in der aus Röntgenbefunden bekannten Struktur gegeben, in der Paraffinkohlenwasserstoffe mit langen Ketten an festen Oberflächen auskristallisieren. Das parallel zur Oberfläche adsorbierte Stäbchenmolekül müßte dann stärker an der Oberfläche festgehalten werden als ein Molekül, das nur mit dem einen Ende am Adsorbens haftet und jedem dieser beiden verschiedenen Adsorbate wäre dementsprechend ein anderer ,,Dampfdruck" zugeordnet. Der tatsächliche Druck über der adsorbierten Phase würde dem ,,Dampfdruck des Gemisches" der beiden Adsorbate entsprechen und vom Mischungsverhältnis der beiden Adsorbate abhängen. Mit einer weiteren Komplikation wäre außerdem zu rechnen, wenn diese Abhängigkeit des Dampfdrucks erheblich von der Mischungsregel abweicht, wie es ja auch beim Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen sehr häufig der Fall ist.

Die Beobachtung, daß beim Äthan die Beziehung zwischen dem Logarithmus der adsorbierten Gasmenge und dem des Gasdrucks keine lineare ist wie beim Methan und den Edelgasen, daß $1/n$ also keine Konstante mehr ist, sondern eine druckabhängige Größe, ist auf Grund obiger Vorstellung verständlich. Danach ist anzunehmen, daß bei der Adsorption komplizierter Moleküle an festen Oberflächen zwei — oder auch mehrere — Adsorbatmodifikationen entstehen, von denen jede einzelne demselben Adsorptionsgesetz unterliegen mag wie ein Edelgasadsorbat, bei dem die adsorbierte Gasmenge bei konstanter Temperatur einen bestimmten Bruchteil des Drucks oder einem gewissen Prozentsatz der auftreffenden Moleküle proportional ist, wie die Parabelgleichung aussagt. Da es nun äußerst unwahrscheinlich ist, daß das Mischungsverhältnis der verschiedenen Adsorbatmodifikationen vom Gasdruck unabhängig ist, so ergibt sich, daß jeder gemessene Punkt der Isotherme einem anderen Mischungsverhältnis der Adsorbatmodifikationen, also gewissermaßen jeder Isothermenpunkt einem anders zusammengesetzten Substanzgemisch

entspricht. Damit wäre zugleich eine Erklärung für die Schwierigkeiten gegeben, die sich bisher der mathematischen Beschreibung von Adsorptionsisothermen auf Grund theoretischer Vorstellung entgegenstellen.

Die Unterschiede in den Adsorptions- und Desorptionsisothermen wären dieser Überlegung gemäß auf ein verschiedenes Mischungsverhältnis der vorhandenen Adsorbatmodifikationen zurückzuführen, und zwar müßte z. B. im Falle des Äthans der Prozentsatz der senkrecht zur Oberfläche oder lockerer adsorbierten Moleküle sich beim Abpumpen verringern. Unter Beibehaltung dieses Bildes müßte man aber erwarten, daß sich das energiereichere Adsorbat mit der Zeit in das energieärmere mit dem kleineren Dampfdruck umwandelt. Da dies nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß bei der Adsorption sich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenartig adsorbierten Molekülen und der Gasphase ausbildet, bei Druckverminderung aber ein Teil der am schwächsten adsorbierten Moleküle von der Oberfläche entfernt wird, ohne daß eine entsprechende Anzahl der fester gebundenen in die energiereichere Form übergeht. Das kann daran liegen, daß diese endotherme „Reaktion" so unmeßbar langsam vor sich geht, daß sie auch im Laufe von Tagen nicht zu beobachten ist, oder daß der Elementarprozeß der Desorption des fester gebundenen Moleküls eine Aktivierungsenergie erfordert, die in dem System nicht zur Verfügung steht. Aus dieser Vorstellung würde zwangsläufig folgen, daß bei dem Gasaustausch zwischen Adsorbat und Gasraum nicht sämtliche Moleküle in gleicher Weise beteiligt sind, ja daß sogar ein Teil der Moleküle unbeteiligt bleibt, eine Annahme, die übrigens leicht dadurch geprüft werden könnte, daß man Austauschversuche mit Kohlenwasserstoffen anstellt, in denen Wasserstoff zum Teil durch Deuterium ersetzt ist.

Zur Erklärung der verschiedenartigen adsorptiven Bindungen, denen ein Gas unterliegen kann, ist auch die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß ein Teil der Gasmoleküle durch Kapillarkondensation, ein anderer Teil durch reine Oberflächenadsorption festgehalten wird. Dann wäre die oben beschriebene Erscheinung erklärlich, wenn man die weitere Annahme macht, daß beim Hinzufügen von Gas, das Verhältnis von „adsorbiertem" und „kondensiertem" Gas ein anderes ist als nach dem Abpumpen. Der gemessene Gasdruck über dem Adsorbat müßte sich dann aus dem Partieldruck des „Kapillarkondensats" und „Oberflächenadsorbats" zusammensetzen. Beim

Desorbieren würden hauptsächlich die weniger festgebundenen Moleküle von der Oberfläche entfernt und die Druckmessung würde im wesentlichen den Dampfdruck des „Kapillarkondensats" wiedergeben. Bei dieser Deutung bleibt allerdings die Frage offen, warum diese Erscheinung wohl bei den höheren Kohlenwasserstoffen nicht aber bei Methan und den Edelgasen beobachtet wird.

Eine einfache Rechnung ergibt, daß zur monomolekularen Bedeckung von 1 m² Aktivkohlenoberfläche rund 1 cm³ Methan erforderlich ist. Nimmt man an, daß die verwendete Kohle pro Gramm mindestens 400 m² Oberfläche hat, so ergibt sich, daß eine vollständige monomolekulare Bedeckung der Oberfläche unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht erreicht wird. Im Falle des Methans sind z. B. bei 100 mm Quecksilberdruck und $-80°$ des Adsorbats nur etwa 10% der Oberfläche bedeckt. Die verschiedenen Dampfdrucke der beiden Adsorbatmodifikationen beim Äthan können demnach auch nicht damit erklärt werden, daß mehrere Molekülschichten adsorbiert sind, und daß sich die von der Oberfläche weiter entfernten Moleküle leichter abpumpen lassen. Der trotz der geringen Bedeckung der Oberfläche mit Gasmolekülen gefundene Unterschied in der Festigkeit der adsorptiven Bindung beim Hinzufügen oder Entfernen von Gas läßt sich jedoch auch mit dem Vorhandensein von aktiven und weniger aktiven Stellen in der Oberfläche deuten. Die Erklärung dafür, daß Edelgas und Methan nur auf eine Art adsorbiert werden können, wäre dann darin zu sehen, daß der eine Teil der aktiven Oberfläche befähigt ist, jedes Gasmolekül festzuhalten, der andere Teil der Oberfläche aber nur für höhere Kohlenwasserstoffe aktiv ist.

Beim Propan sind, wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, die Druckunterschiede zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme auffallend viel kleiner als beim Äthan. Aber auch diese Erscheinung ist auf Grund der entwickelten Vorstellungen über den Einfluß des Molekülbaus auf die Adsorption zwanglos zu deuten, wenn man sich die in der Literatur häufig diskutierte Vorstellung zu eigen macht, daß die Verbindungslinie der drei *C*-Atome im Propan keine Gerade ist, sondern daß das Molekül in der Mitte geknickt ist. Das Molekül nähert sich dadurch wieder mehr der Kugelgestalt und die Energiebeträge, mit denen das Molekül an der Oberfläche haftet, wenn es in verschiedenen Lagen adsorbiert ist, müssen dementsprechend wieder nur geringere Unterschiede zeigen.

Werden die Adsorptionsmessungen bei wesentlich tieferen Temperaturen ausgeführt, z. B. bei Propan bei $-80°$, also weit unterhalb des Siedepunkts, so werden die Adsorptionsverhältnisse unübersichtlich. Abgesehen davon, daß dann die Einstellung konstanter Drucke über dem Adsorbat wesentlich längere Zeit in Anspruch nimmt und schon die geringsten Spuren von Verunreinigungen die Messungen stark verfälschen, sind auch keine Desorptionsisothermen mehr meßbar. Mit Ausnahme von einer minimalen Gasmenge, die anfänglich abgepumpt werden kann, ist das Gas bei solchen Temperaturen so fest gebunden, daß auch bei stundenlangem Pumpen bei höchstem Vakuum keine für die Messung der Desorptionisotherme in Betracht kommenden Gasmengen mehr desorbieren. Alle in diesem Temperaturgebiet ausgeführten Messungen sind deshalb in vorliegender Arbeit nicht angeführt.

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen der beiden Butane.

In der Tatsache, daß man in den beiden isomeren Butanen Substanzen kennt, die sich durch ihre Molekülstruktur außerordentlich stark unterscheiden, im übrigen aber identische Zusammensetzung haben, bietet sich die Möglichkeit einer Prüfung der im vorhergehenden Abschnitt entwickelten Vorstellung über die Adsorption komplizierter Moleküle.

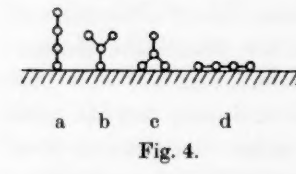


Fig. 4.

In der Fig. 4 sind unter Vernachlässigung bekannter Feinheiten der Molekülstruktur ganz schematisch für das *n*-Butan und *i*-Butan je zwei Möglichkeiten für die Adsorption dieser Gase skizziert. (Ob z. B. das *i*-Butan in der in Bild b und c gezeichneten Weise oder beispielsweise in Tetraederform einmal mit der Spitze und einmal mit den drei Methylgruppen adsorbiert ist usw., ist für die folgenden Überlegungen belanglos.)

Wenn es zutreffend ist, daß für den Druck über einem Adsorbat nach dem Hinzufügen von Gas die am lockersten und nach dem Entfernen eines Teils des Gases die am festesten adsorbierten Moleküle maßgebend für den Druck im Gasraum sind, so müßten bei dem Normalbutan mit seinen langgestreckten Molekülen gemäß vorstehender Skizze die Unterschiede zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme wesentlich größer sein als beim Isobutan, dessen Moleküle sich im Gegensatz dazu mehr der Kugelgestalt nähern.

Außerdem wäre aber zu erwarten, daß das Adsorbat des *n*-Butans (a) einen höheren Druck als das Adsorbat des *i*-Butans (b) und das „Desorbat" des *n*-Butans (d) einen kleineren Druck als das „Desorbat" des *i*-Butans (c) aufweist.

Durch die im folgenden angeführten Messungen (Tabelle 6 bis 9) findet man diese Voraussagen in vollem Umfang bestätigt (vgl. Fig. 5).

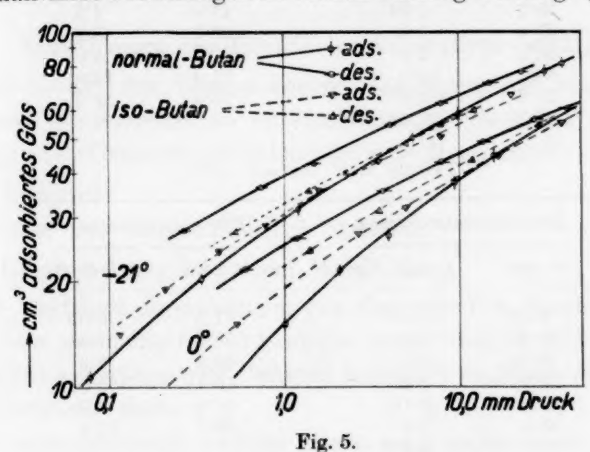


Fig. 5.

Tabelle 6. *n*-Butan 0°.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	*p* mm *Hg*	*a* cm³	*p* mm *Hg*
4·32	0·063	21·7	0·6
15·15	1·0	26·6	1·2
21·6	2·1	35·8	3·7
26·9	4·0	43·1	8·0
37·6	9·5	49·0	14·0
44·7	16·0	56·6	27·5
60·8	42·0		

Tabelle 7. *i*-Butan 0°.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	*p* mm *Hg*	*a* cm³	*p* mm *Hg*
2·46	0·042	24·4	1·42
5·66	0·083	31·4	3·50
15·1	0·54	43·4	12·0
27·0	2·7	54·2	29·0
32·0	5·0		
44·6	17·0		
55·3	38·0		
67·2	81·0		

Tabelle 8. *n*-Butan $-21°$.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	*p* mm *Hg*	*a* cm³	*p* mm *Hg*
5·6	0·010	28·0	0·27
10·8	0·078	36·2	0·74
20·2	0·34	43·0	1·5
31·6	1·2	54·7	4·2
50·0	5·5	62·5	8·0
58·5	10·0	71·0	15·0
77·5	31·0	76·8	23·0
82·3	39·0		

Tabelle 9. *i*-Butan $-21°$.

Adsorptionsisotherme		Desorptionsisotherme	
a cm³	*p* mm *Hg*	*a* cm³	*p* mm *Hg*
3·58	0·017	27·5	0·53
14·15	0·115	35·3	1·4
19·05	0·21	40·3	2·3
23·9	0·42	48·7	5·0
28·4	0·78	54·8	8·0
35·4	1·6	59·7	12·5
43·1	3·5		
51·3	8·0		
66·0	20·0		

Die primitiven Bilder über die Art, wie die verschiedenen Kohlenwasserstoffmoleküle an festen Oberflächen adsorbiert werden, lassen, wie man aus den angeführten Zahlen ersieht, auch so verwickelte Verhältnisse, wie sie bei der Adsorption und Desorption der beiden isomeren Butane vorliegen, verständlich erscheinen. Wir sehen deshalb davon ab, die verschiedenen Einwände zu erörtern, die man gegen diese Vorstellungen erheben kann, und möchten nur hervorheben, daß auch bei einer gaskinetischen Betrachtung des Adsorptionsvorgangs dieselben Bilder gute Dienste leisten.

Auch aus den Butanisothermen ist zu entnehmen, daß bei höheren Drucken im Gasraum der Adsorptionsvorgang offenbar komplizierter wird. Die beiden Isothermen des Isobutans, die bei niedrigen Drucken in der Mitte zwischen der Adsorptions- und Desorptionsisotherme des Normalbutans liegen, überschneiden im Gebiet höherer Drucke die Adsorptionsisotherme des Normalbutans. D. h. wenn die adsorbierten Gasmengen ein bestimmtes Maß überschreiten, so weisen die Adsorbate des *i*-Butans einen höheren Druck auf als

die entsprechenden Adsorbate des *n*-Butans, ebenso wie reines Isobutan bei allen Temperaturen einen höheren Dampfdruck aufweist als das Normalbutan. Diese Überschneidung der Isothermen tritt bei um so niedrigerem Druck ein, je tiefer die Temperatur ist und ist mit jenen Eigenschaften der Gase in Zusammenhang zu bringen, die für den Dampfdruck der reinen Substanzen bestimmend sind.

Bemerkungen zur Theorie der Adsorptionsvorgänge.

Auf Grund der beschriebenen Messungen hat man offenbar drei Arten der Sorption zu unterscheiden, je nachdem welcher der drei folgenden Gruppen der adsorbierte Stoff angehört:

1. Edelgase,
2. Gase mit edelgasähnlicher Struktur,
3. Gas mit kompliziertem Molekülbau.

Bei künftigen Bemühungen zur theoretischen Beschreibung der reinen oder mechanischen Adsorption sind infolgedessen unter allen Umständen experimentelle Befunde zugrunde zu legen, die mit Edelgasen gewonnen sind.

Bei allen chemisch aktiven Gasen sind, selbst wenn sie edelgasähnliche Struktur haben wie das Methan, bei der Adsorption bereits zusätzliche Kräfte im Spiel, die mit dem Molekülbau zusammenhängen und bei einer Theorie der Adsorption solche Gase nicht vernachlässigt werden dürfen.

Die Adsorption von Stoffen mit komplizierterem Molekülbau ist bereits ein außerordentlich verwickelter Vorgang, bei dem offenbar die verschiedenen Lagen, die das Molekül bei der Adsorption der Oberfläche gegenüber einnehmen kann, verschiedene Modifikationen der Adsorption bedingen.

Obige Messungen an einigen der einfachsten aus der ungeheuren Zahl komplizierter Moleküle weisen die Richtung, in der weitere Beiträge zur Klärung mancher verwickelter Adsorptionserscheinungen zu suchen sein werden, von denen hier insbesondere auf die Vorgänge bei der sogenannten aktivierten Adsorption, der selektiven Adsorption, der irreversiblen Adsorption, und der Adsorption und Desorption von Reaktionsteilnehmern als Teilvorgang bei katalytischen Prozessen hinzuweisen ist.

Als Beispiel mögen hier ganz kurz einige Überlegungen angeführt werden, die an die Theorie der Benzinsynthese von Franz

Fischer und Tropsch[1]) anknüpfen, bei der an Mehrstoffkatalysatoren aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bekanntlich vorzugsweise Kohlenwasserstoffe mit gerader Kette entstehen. Einen Teilvorgang dieser Synthese stellt die Polymerisation primär gebildeter CH_2-Radikale zu den Kohlenwasserstoffketten dar, die sich zweifellos im Augenblick ihrer Bildung in adsorbiertem Zustand an der Katalysatoroberfläche befinden. Das Reaktionsprodukt dieses Teilprozesses ist also ein „Adsorbat mit einer beträchtlichen Bildungswärme", die als additives Glied in der Wärmetönung des Polymerisationsvorgangs in Erscheinung treten muß. Besteht theoretisch die Möglichkeit zur Entstehung verschiedener Reaktionsprodukte, im vorliegenden Falle verschiedener Adsorbate, so wäre nach bekannten Gesetzen die vorzugsweise Bildung des energieärmsten Produkts zu erwarten. Im Falle der Entstehung von Butan ist dies von den vier oben angeführten Adsorbaten des *n*- und *i*-Butans das der Fig. 4d entsprechende Adsorbat des Kohlenwasserstoffs mit gerader Kette.

[1]) Fischer, F., Die Synthese der Treibstoffe (Kogasin) und Schmieröle aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck. Brennstoff-Chem. 16 (1935) 1, 11.

Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption.

Von

Kurt Peters.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 37.)

Es wird nachgewiesen, daß bei übereinstimmenden Zuständen der Gase die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Adsorption für verschiedene Edelgase identisch ist.

Für jedes Gas existiert eine bestimmte Temperaturgrenze, oberhalb der das an einem Adsorptionsmittel adsorbierte Gas im Vakuum quantitativ desorbiert, während es unterhalb dieser „kritischen Adsorptionstemperatur“ selbst bei tagelangem Pumpen bei äußerstem Vakuum nicht möglich ist, das Gas quantitativ von der adsorbierenden Oberfläche zu entfernen[1]). Man hat es hier offenbar oberhalb und unterhalb dieser Temperaturgrenze mit zwei verschiedenen Arten der adsorptiven Bindung zu tun, die sich wesentlich durch ihre Festigkeit unterschieden.

Nach der Ostwald-Freundlichschen Gleichung der Adsorptionsisotherme

$$a = \alpha \cdot 1/n$$

wäre demgegenüber zu erwarten, daß unabhängig von der Temperatur bei hohem Vakuum also $p=0$ auch die adsorbierte Gasmenge $a=0$ wird, oder beim Evakuieren vollständig desorbiert. Da nun der obigen Gleichung der Adsorption tatsächlich kein physikalisch-chemisch verständlicher Sinn zugrunde liegt, wären über diesen offenbaren Gegensatz keine weiteren Worte zu verlieren, wenn die angegebene Formel nicht imstande wäre, insbesondere für alle Edelgase, die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen in einem sehr weiten Bereich ober- und zum Teil auch unterhalb der kritischen Temperatur der betreffenden Gase sogar mit geringeren Abweichungen wiederzugeben als Ableitungen, die auf Grund theoretischer Vorstellungen gewonnen sind, wie z. B. die Isothermenformeln von Langmuir und Williams[2]).

---

1) Peters, K. und Weil, K., Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 1. 2) Propfe, H. A., Diss. Bonn 1932.

Die folgenden Ausführungen werden deshalb ohne Rücksicht auf die berechtigten theoretischen Einwände, die sich gegen die obige Gleichung der Adsorptionsisotherme erheben lassen, zunächst auf die reine oder Edelgas-Adsorption beschränkt, wobei diese empirische

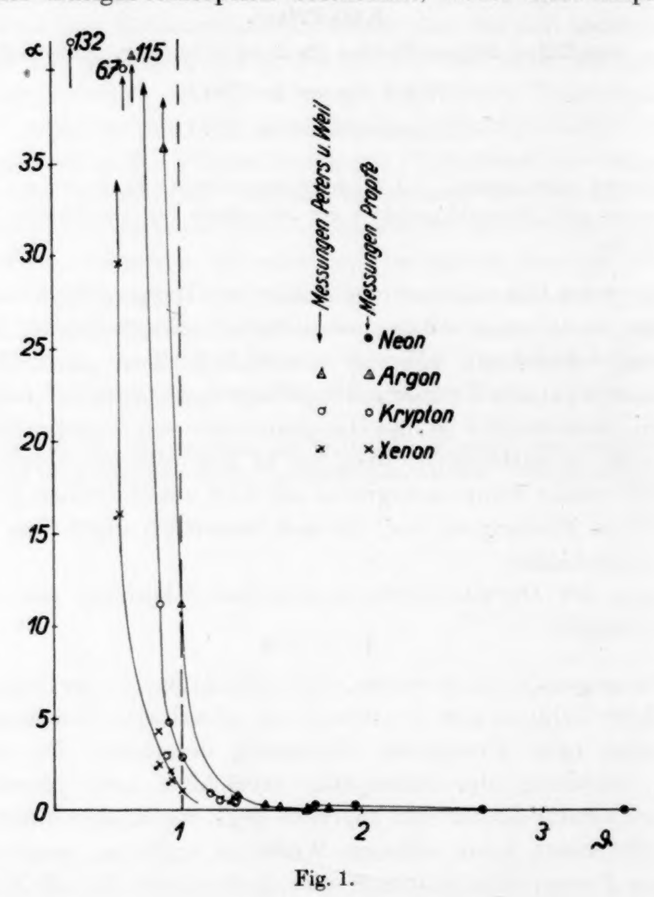


Fig. 1.

Isothermenformel als Grenzfall eines bisher nicht bekannten allgemeingültigen Adsorptionsgesetzes aufgefaßt werden mag[1]).

Betrachtet man die eingangs beschriebene Erscheinung als Folge einer Änderung des Gleichgewichtszustandes zwischen Gasphase und Adsorbat, so wäre sie auf Grund obiger Formel nur zu verstehen, wenn die Konstanten a und $1/n$ im Gebiet der kritischen Adsorptions-

[1]) Peters, K. und Lohmar, W., Z. physik. Chem. **180** (1937).

temperatur Veränderungen erleiden, die weit größer sind, als im allgemeinen angenommen wird[1]). Durch den Ausdruck kritische Adsorptionstemperatur ist bereits zum Ausdruck gebracht, daß vermutlich jene Änderungen, die ein Gas bei seiner kritischen Temperatur erfährt, auch bei der Adsorption des Gases von entscheidender Bedeutung sind. Um einen Einblick in diese Verhältnisse zu bekommen, werden deshalb die Werte von α und $1/n$, die bei Adsorptionsversuchen mit Edelgasen gewonnen worden sind, zu den kritischen Temperaturen der Edelgase in Beziehung gesetzt. Außer den in einer Arbeit von PETERS und WEIL[2]) veröffentlichten Zahlenwerten für diese Konstanten werden den folgenden Betrachtungen in erster Linie die etwas umfangreicheren Messungen zugrunde gelegt, die von PROPFE[3]) in Fortsetzung der Arbeit von PETERS und WEIL im Laboratorium von A. v. ANTROPOFF in Bonn vorgenommen worden sind.

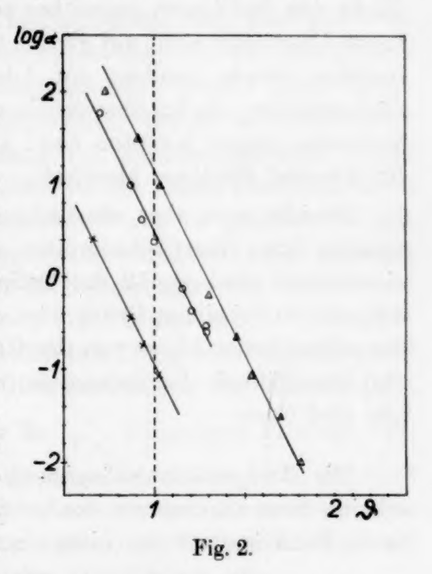


Fig. 2.

Trägt man die α-Werte dieser Messungen an Neon, Argon, Krypton und Xenon gegen die dazugehörigen Temperaturen auf, wobei deren Werte als Bruchteile der kritischen Temperaturen der Edelgase gezählt werden, so ergibt sich das in Fig. 1 dargestellte Diagramm. Die Konstante α der Isothermenparabel weist also bei allen Edelgasen oberhalb der kritischen Temperatur nur relativ kleine Werte auf, in der Nähe der kritischen Temperatur macht sich ein Anstieg bemerkbar und bei bzw. unterhalb der kritischen Temperatur zeigt sich ein enormes Anwachsen der α-Werte.

Im $\log \alpha/\vartheta$-Diagramm (Fig. 2), in dem nur die Meßwerte von PROPFE für Argon, Krypton und Xenon eingetragen sind, erkennt man, daß die Meßpunkte für die α-Werte dieser drei Edelgase von

---

[1]) FREUNDLICH, H., Kapillarchemie. 4. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930. [2]) PETERS, K. und WEIL, K., Z. physik. Chem. (A) 146 (1930) 1. [3]) PROPFE, H. A., Diss. Bonn 1933.

geraden Linien gleicher Neigung nur geringe Abweichungen zeigen, so daß man für α als Funktion der reduzierten Temperatur schreiben kann:

$$\log \alpha = -\beta' \vartheta + A',$$

worin β' für alle drei Edelgase den Wert 3·9 hat. Die Konstante A' ist für Argon gleich 5, für Krypton 4·4 und für Xenon 3. Sehr wahrscheinlich hängt diese Verschiedenheit der Konstante A' aber nicht nur mit der Natur des adsorbierten Gases zusammen, sie scheint vielmehr auch ein Ausdruck für eine verschiedene „Aktivität" der Kohleoberfläche den drei Gasen gegenüber zu sein. D. h. wenn man die adsorbierte Gasmenge nicht auf gleiche Gewichtsmengen Adsorptionsmittel beziehen würde, sondern auf Adsorptionsmittelmengen oder Oberflächengrößen, die bei übereinstimmenden Zuständen der Gase gleiche Volumina Argon, Krypton bzw. Xenon adsorbieren, so wird A' auch für die drei Edelgase identisch.

Bezieht man aber sämtliche Messungen auf Adsorptionsmittelmengen bzw. Oberflächengrößen, die bei der kritischen Temperatur eines Gases (und gemäß der Definition des Adsorptionskoeffizienten α für $p = 1$) bei einem Druck oder einer Konzentration des Gases über der adsorbierten Phase von der Größe 1 (im vorliegenden Fall 1 mm *Hg*) eine Einheit der Gasmenge (hier 1 cm³) adsorbiert, so wird für alle drei Gase

$$A' = \beta'.$$

Die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten erscheint dann als eine von derArt des Gases unabhängige äußerst einfache Funktion mit nur einer einzigen Konstanten:

$$\log \alpha = -\beta' \vartheta + \beta' = \beta'(1-\vartheta).$$

Nach Umwandlung in natürliche Logarithmen:

$$\ln \alpha = \frac{1}{M} \beta'(1-\vartheta) = \beta(1-\vartheta)$$

ergibt sich als Zahlenwert für β die Größe 9, so daß man für den Adsorptionskoeffizienten den Ausdruck erhält

$$\alpha = e^{\beta(1-\vartheta)} = e^{9(1-\vartheta)}$$

der bei Argon, Krypton und Xenon unter der Voraussetzung Gültigkeit hat, daß die Messungen auf „kritische bzw. übereinstimmende Oberflächen" gemäß obiger Definition bezogen sind.

Aus den Differenzen der Größe β' einerseits und den Werten für die Konstante A' andererseits ergeben sich die Logarithmen jener

Aktivkohlenmengen in Gramm, denen für die verschiedenen Gase die zugehörigen „kritischen Oberflächen" entsprechen. Dies wären für Argon etwa 0·079 g, für Krypton 0·32 g und für Xenon 7·9 g, wenn man von den eingangs erwähnten Messungen über die Edelgasadsorption ausgeht und für die kritischen Temperaturen von Krypton und Xenon die von RAMSAY und TRAVERS[1]) angegebenen Werte von $-62·5°$ und $+14·6°$ C annimmt.

Daß danach Argon am stärksten, Krypton schon weniger und Xenon bei übereinstimmenden Zuständen dieser Gase am schwächsten adsorbiert werden soll, steht in Widerspruch zu dem, was man über die Adsorption dieser Gase anzunehmen gewöhnt ist. Ob diese großen Unterschiede nun tatsächlich vorhanden sind, bedarf einer Überprüfung. Es besteht nämlich die Möglichkeit, daß die in der Literatur für die kritischen Daten des Kryptons und Xenons angebenen Werte fehlerhaft sind. Diese Werte sind offenbar mit Gasen ermittelt, deren Schmelzpunkte von denselben Verfassern[2]) um die gleiche Zeit mit $-169°$ für Krypton und $-140°$ für Xenon angegeben sind, während die Schmelzpunkte der reinen Gase nach Messungen von PETERS und WEIL[3]) tatsächlich bei $-157°$ bzw. $-112°$, also um 12° bzw. 28° höher liegen. Jede Korrektur der kritischen Temperatur des Kryptons und Xenons würde sich nun bei der Darstellung der Abhängigkeit der α-Werte von der Temperatur im $\frac{\alpha}{T/\vartheta_0}$-Diagramm in einer Verschiebung der Kurven und infolgedessen in erster Linie in einer Änderung der Konstanten A' äußern und demgemäß auch von sehr großem Einfluß auf die Größe der daraus ermittelten Adsorptionsmittelmengen mit übereinstimmenden Oberflächen sein.

Bei diesen Berechnungen wären nach obigem Gedankengang folgerichtig auch die Gasdrucke über dem Adsorbat nicht in Millimetern Quecksilbersäule, sondern in Bruchteilen des kritischen Druckes und die adsorbierten Gasmengen in Einheiten der reduzierten Volumina anzugeben. Für die kritischen Drucke von Argon, Krypton und Xenon sind in der Literatur die Werte 48·0, 54·3 und 58·2 at angegeben. Sie weisen also keine allzu großen Unterschiede auf, sind aber außerdem für Krypton und Xenon wahrscheinlich unsicher.

---

1) RAMSAY, W. und TRAVERS, M., Philos. Trans. Roy. Soc. London **197** (1901) 47. 2) RAMSAY, W. und TRAVERS, M., Proc. Roy. Soc. London (A) **67** (1901) 329. Z. physik. Chem. **38** (1901) 641. 3) PETERS, K. und WEIL, K., Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 27.

Über die kritischen Volumina der schweren Edelgase fehlen zur Zeit noch zuverlässige Angaben. Die Umrechnung sämtlicher Adsorptionsmessungen auf reduzierte Drucke und Volumina ist deshalb unterblieben, um so mehr als dadurch die Sicherheit der Zahlenangaben nicht erhöht und die aus ihnen abgeleiteten allgemeinen Beziehungen keine Veränderungen erfahren hätten. Bei Neon und Helium mit den viel kleineren kritischen Drucken 26·86 und 2·25 at würde eine Umrechnung der Adsorptionsmessungen auf übereinstimmende Drucke und Volumina allerdings von erheblichem Einfluß auf die Konstanten der Adsorptionsgleichungen sein.

In Fig. 2 sind aber die von Propfe gemessenen α-Werte für Neon und Helium auch deshalb nicht mit eingezeichnet, weil die Messungen bei relativ höheren reduzierten Temperaturen und auch nur in geringerer Zahl ausgeführt sind als bei den schweren Edelgasen und weil außerdem Gründe für die Annahme bestehen, daß diese Zahlenwerte mit gewissen Fehlern behaftet sind. Es würde sich aus diesen Messungen ergeben, daß Neon und Helium eine von der Universalkonstante für die Adsorption der anderen Edelgase stark abweichende Konstante β für obige Gleichung aufweisen. Eine Überprüfung dieser Zusammenhänge erscheint deshalb erwünscht.

In Fig. 2 sind auch die α-Werte aus der Arbeit von Peters und Weil nicht angegeben, da sie zum Teil extrapoliert sind und auch sonst gewisse Abweichungen von den Messungen Propfes zeigen, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß die Aktivität der angewandten Aktivkohle nicht bei allen Messungen identisch war. Wenn beispielsweise die angewandte Aktivkohlenprobe nicht vor jeder Messung in absolut gleichartiger Weise entgast wird, so daß etwa bei einer Messung nocn ein kleinerer, bei einer anderen Messung noch ein größerer Teil der Oberfläche, z. B. mit Wasserdampfmolekülen besetzt war, so ist ohne weiteres einzusehen, daß dadurch der Adsorptionskoeffizient α beeinflußt werden muß, so daß sich gewisse Streuungen ergeben, die aber erst erkennbar werden, wenn die Logarithmen der α-Werte zu den reduzierten Temperaturen in Beziehung gesetzt werden. Im übrigen ändert sich durch diese Feststellung grundsätzlich nichts an den oben aus den Messungen Propfes gezogenen Schlüssen.

Um in ähnlicher Weise, wie es in vorstehendem für die α-Werte geschehen ist, auch für die $1/n$-Werte der Ostwald-Freundlichschen Gleichung die Temperaturabhängigkeit empirisch zu ermitteln, sind

aus den gleichen Adsorptionsmessungen an Argon, Krypton und Xenon die $1/n$-Werte in verschiedenen Maßstäben gegen die Temperatur aufgetragen worden. Es ergaben sich dabei, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, für alle drei Gase nach den Messungen von Propfe annähernd lineare Beziehungen zwischen den Adsorptionsexponenten

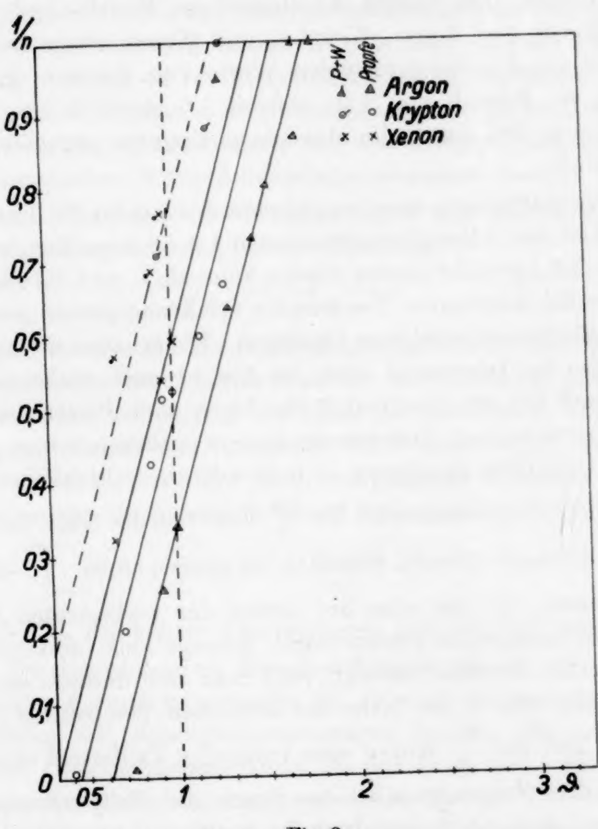


Fig. 3.

$1/n$ der drei Edelgase und den reduzierten Temperaturen. Daß die Meßwerte hier wesentlich stärkere Streuungen um die drei ausgezogenen Geraden aufweisen, als es bei den Logarithmen der α-Werte in Fig. 2 der Fall ist, kann unter anderem darauf zurückzuführen sein, daß die $1/n$-Werte als Tangens des Neigungswinkels aus dem logarithmischen Isothermendiagramm graphisch ermittelt sind, und daß hierbei schon kleine Änderungen im Neigungswinkel der durch

die gemessenen Isothermenpunkte gezogenen Geraden die gefundenen $1/n$-Werte stark beeinflussen. Die von PROPFE für die $1/n$-Werte von Neon und Helium angegebenen Meßpunkte sind auch hier fortgelassen. Sir fallen wieder ganz aus dem Rahmen, wofür dieselben Gründe maßgebend sein dürften, die oben für die Abweichungen bei den α-Werten angegeben sind. Die älteren Messungen von PETERS und WEIL für die $1/n$-Werte von Argon, Krypton und Xenon liegen zwar sämtlich höher als die entsprechenden Werte von PROPFE, gruppieren sich aber im Bereich von $1/n = 0{\cdot}6$ bis $1{\cdot}0$ ebenfalls um eine Gerade, die den drei durch die Messungen PROPFEs gegebenen Linien parallel läuft.

Bei der Aufstellung einer empirischen Formel für die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsexponenten $1/n$ ist vor allem zu berücksichtigen, daß $1/n$ nicht größer werden kann als 1, weil die adsorbierte Gasmenge bei konstanter Temperatur erfahrungsgemäß nie stärker zunimmt als proportional dem Gasdruck. Die Kurven der $1/n$-Werte müssen also im Diagramm oben bei $1/n = 1$ nach rechts abbiegen, wie dies auch bei den $1/n$-Werten für Argon nach PETERS und WEIL zum Ausdruck kommt. Andererseits kann n natürlich keinen größeren Wert als unendlich annehmen, d. h. $1/n$ kann nicht kleiner werden als Null und infolgedessen wird die $\frac{1/n}{\vartheta}$-Kurve in der Nähe von $1/n = 0$ nach links abbiegen müssen, so daß sie im ganzen einen $\int$-förmigen Verlauf nimmt, für den aber auf Grund der vorliegenden Messung keine Formel aufgestellt werden kann. Solange kein umfangreicheres experimentelles Material vorliegt, muß man sich deshalb darauf beschränken, für den in der Nähe der kritischen Temperatur steil ansteigenden Teil der $\frac{1/n}{\vartheta}$-Kurve eine vorläufige Teilformel anzugeben, die durch den Neigungswinkel der durch die Meßpunkte gelegten Geraden und dem Ordinatenabschnitt bestimmt ist. Diese Formel lautet:

$$1/n = \gamma\,\vartheta + B.$$

γ hat darin unabhängig von der Art des Gases den Wert $0{\cdot}85$. B weist für die Messungen von PETERS und WEIL für alle drei Edelgase den Wert $-0{\cdot}07$ auf und auf Grund der Messungen von PROPFE für Argon, Krypton und Xenon die Werte $-0{\cdot}5$, $-0{\cdot}37$ bzw. $-0{\cdot}25$. Auch hier ist die Konstante B wieder eine von der Aktivität der Oberfläche beeinflußte Größe. Durch Umrechnen der Messungen auf

übereinstimmende Oberflächen würde sich γ nicht verändern, dagegen werden die Zahlenwerte der Konstanten B andere Werte annehmen. Die Konstanten würden sich natürlich auch verändern, wenn man den Druck und die adsorbierten Gasvolumina in reduzierten Größen ausdrückt. Diese Rechnungen sind hier aber nicht durchgeführt, weil die obige Formel ohnehin behelfsmäßig ist und nur einen Teil der Kurve annähernd beschreibt. Es muß deshalb auch noch dahingestellt bleiben, ob bei übereinstimmenden Zuständen der Adsorption auch die Konstante B verschwindet, und welcher Zusammenhang zwischen der Konstanten A für den Adsorptionskoeffizienten und der Konstanten B für Adsorptionsexponenten besteht.

Für die Adsorption der Edelgase ergibt sich aus diesen Überlegungen die allgemeine empirische Gleichung:

$$a = e^{-\beta\vartheta + A}\, p^{\gamma\vartheta + B}$$

in der keine von der Art des Gases abhängige Größe vorkommt und durch die in einem Bereich von etwa der halben bis zur anderthalbfachen kritischen Temperatur der Gase die Adsorption von Argon, Krypton und Xenon an Aktivkohle beschrieben wird, wenn man $\beta = 9$ und $\gamma = 0{\cdot}85$ setzt. Für übereinstimmende Zustände der Gasadsorption würde die Näherungsformel dann lauten:

$$\frac{a}{\varphi_0} = e^{\beta_0(1-\vartheta)} \left(\frac{p}{\pi_0}\right)^{\gamma_0\vartheta + B_0}$$

in der $\gamma_0\vartheta + B_0$ für höhere Temperaturen den Wert 1 annimmt.

Von den verschiedenen Einschränkungen, denen der Geltungsbereich dieser Formel unterworfen ist, ist noch hervorzuheben, daß die Ableitung auf Adsorptionsmessungen beruht, die schätzungsweise einer Oberflächenbedeckung bis maximal 25% einer monomolekularen Schicht entspricht, wenn man für die Oberfläche der Aktivkohle Werte als richtig annimmt, wie sie nach der Methylenblaumethode erhalten werden. Für größere adsorbierte Gasmengen unterhalb der kritischen Temperatur wachsen nämlich bei sinkender Temperatur die a-Werte nicht mehr so stark an, als den angegebenen Formeln entspricht, wie auch aus Fig. 1 zu erkennen ist.

Für den Begriff der kritischen Adsorptionstemperatur, die sich aus praktischen Versuchen über die quantitative Trennbarkeit von Gasgemischen ergeben hat, folgt aus vorstehenden Ausführungen, daß sie offenbar mit der kritischen Temperatur insofern nahe zusammen-

hängt, als sich in ihrer Nähe bei sinkender Temperatur 1. ein enormer Anstieg der adsorbierten Gasmengen bemerkbar macht, entsprechend dem exponentiellen Verlauf der $\alpha-\vartheta$-Kurve, und daß 2. Druckänderungen über dem Adsorbat schnell von immer geringerem Einfluß auf die adsorbierten Gasmengen werden.

Da der Gasdruck über der adsorbierten Phase aber auch unterhalb der kritischen Temperatur tatsächlich nicht gleich Null wird, sondern sich nur der Größe Null stark nähert, ist für die Unmöglichkeit, das adsorbierte Gas in diesem Temperaturgebiet zu desorbieren, außer den besprochenen Änderungen offenbar die Änderung der Adsorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit der Gase im Bereich der kritischen Temperatur von entscheidender Bedeutung. Auf Grund unveröffentlichter Beobachtungen, die sich im Laufe sehr vieler Adsorptionsmessungen ergeben haben, ist festzustellen, daß bei konstanter Temperatur die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes um so langsamer erfolgt, je höher der Siedepunkt des adsorbierten Gases liegt und bei ein und demselben Gas um so langsamer, je tiefer die Temperatur ist. So war z. B. bei der Adsorption von Xenon bei —80° erst nach 2 Stunden ein konstanter Druck erreicht, während die Gleichgewichtseinstellung bei der Adsorption von Argon bei —80° in wenigen Minuten beendet ist[1]). Außerdem wurde damals festgestellt, daß die Einstellung des Gleichgewichtes nach Desorption einer gewissen Gasmenge bedeutend schneller vonstatten geht als nach Adsorption des Gases. Auch bei der Messung von Adsorptionsisothermen von Kohlewasserstoffen machte sich hin und wieder eine außerordentlich langsame Einstellung eines konstanten Enddruckes störend bemerkbar[2]), so beispielsweise bei den Messungen der Propanisothermen bei —80° [3]).

Die experimentellen Befunde[4]), die zu der Einführung des Begriffes einer „kritischen Adsorptionstemperatur" geführt haben, sind damit auch theoretisch verständlich.

Auf Grund dieser Beobachtungen erscheint es aber wichtig, den „Reaktionsgeschwindigkeiten" der Adsorption und Desorption bei

[1]) Peters, K. und Weil, K., Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 1. [2]) Peters, K. und Lohmar, W., Z. angew. Ch. **50** (1937) 40 und Beiheft Nr. 25 der Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker. [3]) Peters, K. und Lohmar, W., Z. physik. Chem. **180** (1937). [4]) Peters, K. und Weil, K., Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 27. Peters, K. und Lohmar, W., Z. angew. Ch. **50** (1937) 40 und Beiheft Nr. 25 der Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker.

künftigen Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Offenbar erleidet auch die Adsorptionsgeschwindigkeit der Gase in der Nähe ihrer kritischen Temperatur größenordnungsmäßige Veränderungen und es liegt nahe, zu vermuten, daß bei übereinstimmenden Zuständen der Gasadsorption das Gesetz dieser Temperaturabhängigkeit in einer ähnlich einfachen Form darstellbar sein wird wie der Temperatureinfluß auf die Größe der Adsorption.

Über die „kritische Adsorptionstemperatur" ist in diesem Zusammenhang noch zu sagen, daß sie mit der kritischen Temperatur nicht immer identisch ist, sondern nur in ihrer Nähe liegt. Sie ist außerdem keine physikalische Konstante im üblichen Sinne, sondern eine von verschiedenen Faktoren abhängige Größe, von denen die größte Rolle die Beschaffenheit der adsorbierenden Oberfläche spielt. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß adsorbierte Gase durch andere von höherem Molekulargewicht oder solchen, die stärker adsorbiert werden, von der Kohleoberfläche „verdrängt" werden, und diese Erscheinung bewirkt auch eine Verschiebung der kritischen Adsorptionstemperatur. Wenn also beispielsweise eine bestimmte Menge Propan, die an einer bestimmten Menge Aktivkohle adsorbiert ist, erst dann restlos im Vakuum desorbiert werden kann, wenn die Temperatur auf 0° erhöht wird, kann die gleiche Propanmenge bereits bei −10° oder −20° C quantitativ abgepumpt werden, wenn bestimmte Mengen Butan mit adsorbiert worden sind oder nachträglich adsorbiert werden[1]). Bei einer solchen Umsetzung werden aber a, Kubikzentimeter des leichteren Gases G_1 nicht durch a, Kubikzentimeter eines schwerer flüchtigen Gases G_2 verdrängt, sondern bereits durch eine Menge a_2, die einen anderen Wert hat als a_1, so daß man schreiben kann:

$$(a_1G_1)_{\text{adsorbiert}} + a_2G_2 \rightarrow (a_2G_2)_{\text{adsorbiert}} + a_1G_1,$$

worin a_1 und a_2 die „adsorptionsäquivalenten Mengen" von G_1 und G_2 bedeuten und vermutlich mit den Größen der kritischen bzw. übereinstimmenden Oberflächen in naher Beziehung stehen. Die kritische Adsorptionstemperatur wird demgemäß auch bei derselben Kohle eine andere sein, wenn ein Adsorbens vor den Messungen länger oder kürzer bzw. bei etwas höherer oder tieferer Temperatur entgast wird, weil durch diese verschiedene Vorbehandlung ein größerer oder

[1]) Peters, K. und Lohmar, W., Brennstoff-Chem. 18 (1937) 41.

kleinerer Teil der aktiven Oberfläche freigelegt wird, der für die nachträgliche Adsorption maßgebend ist.

Die unterhalb der kritischen Adsorptionstemperatur nicht desorbierbaren Mengen eines Gases wachsen mit sinkender Temperatur, was nur dadurch erklärt werden kann, daß nicht alle Moleküle eines Gases gleich fest adsorbiert sind. Die Reaktion

$$aG + \text{Adsorbens} = (aG)_{\text{ads.}} + x \text{ cal}$$

müßte also für die anfänglich durch die völlig entgaste Oberfläche adsorbierten Gasmengen stärker exotherm sein als für die folgenden Gasmengen, die mit der schon zum Teil von Gasmolekülen besetzten Oberfläche in Berührung gebracht wird. Die thermische Zersetzung des Reaktionsproduktes $(aG)_{\text{ads.}}$, als die man den Desorptionsvorgang auffassen kann, würde dann einen größeren oder kleineren Energiebetrag erfordern, je nachdem wieviel Gas adsorbiert wird. Tatsächlich kann man sich auch leicht durch folgenden einfachen Versuch davon überzeugen, daß die Adsorptionswärmen für gleiche Gasmengen stark verschieden sind, je nachdem ob die Adsorbensoberfläche leer oder schon zum Teil besetzt ist. Kühlt man ein kleines Gefäß mit Aktivkohle mit flüssiger Luft und läßt nun einige Kubikzentimeter eines Gases, z. B. Wasserstoff adsorbieren, so tritt durch die freiwerdende Adsorptionswärme ein lebhaftes Sieden der flüssigen Luft ein. Bei wiederholtem Hinzufügen stets gleicher Gasmengen wird nun die durch die Adsorptionswärme verdampfte Menge Luft immer kleiner, wie an dem immer schwächer werdenden Sieden der flüssigen Luft leicht zu erkennen ist. Durch Auffangen der verdampften Luftmengen wäre diese Erscheinung leicht quantitativ zu verfolgen. Es scheint demnach so zu sein, daß beim Adsorptionsvorgang zuerst die aktivsten und dann fortschreitend immer weniger aktive Stellen der Oberfläche besetzt werden, so daß die gemessenen Adsorptionswärmen als Summe differenzieller Energiebeträge aufzufassen sind, die nicht gleich groß sind, sondern sich in Abhängigkeit von der adsorbierten Gasmenge sehr stark ändern.

Die „aktive Oberfläche" eines Adsorbens ist danach eine außerordentlich variable Größe, was in manchen früheren Theorien durch die Annahme aktiver Zentren, Kanten usw. zum Ausdruck kommt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß außer der Temperatur auch der adsorbierte Stoff und außerdem noch sein Molekülbau[1]) von

---

[1]) Peters, K. und Lohmar W., Z. physik. Chem. **180** (1937).

Einfluß auf die Adsorption ist, dürfte diese von Fall zu Fall verschiedene Größe der aktiven Oberfläche nur dann einer allgemeineren Berechnung zugänglich sein, wenn alle Adsorptionserscheinungen unter übereinstimmenden Zuständen betrachtet werden. Es dürfte deshalb auch vorteilhaft sein, ein Einheitsmaß der Aktivität zu schaffen, dem am zweckmäßigsten die „kritische Oberfläche" gegenüber Argon zugrunde zu legen wäre.

Das experimentelle Material, auf das sich diese Mitteilung stützt, reicht bei weitem nicht aus, um zu einem einigermaßen abschließenden Bild der Adsorptionsvorgänge zu gelangen. Durch die auf empirischem Weg abgeleiteten vorläufigen Beziehungen dürfte aber bewiesen sein, daß weitere sehr sorgfältig auszuführende Messungen insbesondere mit Edelgasen unter übereinstimmenden Zuständen der Adsorption ein geeigneter Weg sein werden, um der endgültigen Lösung des Adsorptionsproblems näherzukommen.

Bücherschau.

Davy, Über die Sicherheitslampe. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 242. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. VI, 62 S. Kart. 3.60 RM.

Davys Abhandlungen über die Sicherheitslampe und über Flammen sind als Band 242 in der Sammlung Ostwalds Klassiker erschienen, übersetzt und herausgegeben von K. Clusius. Die Untersuchungen waren seinerzeit angeregt worden durch den Appell eines, anscheinend besonders von der englischen Geistlichkeit unterstützten, Komitees zur Verhütung von Unglücksfällen in Kohlenminen und gipfelten bekanntlich in der Erfindung der Sicherheitslampe. Dem unmittelbaren Ziel jener Arbeiten dienten Bestimmungen der Explosionsgrenzen und des Zündverhaltens von Methan und besonders des Fortschreitens oder Nichtfortschreitens der Explosion durch enge Öffnungen und Rohre. Daneben teilt Davy eine Fülle grundlegender Beobachtungen über Flammen und Explosionen mit; er hat erkannt, daß in leuchtenden Flammen glühende feste Teilchen strahlen, er hat für verschiedene Gase Zündgrenzen in Abhängigkeit von Druck und Zusammensetzung bestimmt. Mit einfachsten Hilfsmitteln sind ihm orientierende Beobachtungen über Selbstzündung und langsame Oxydation, über Flammentemperaturen (wobei er aus der roh bestimmten Gasausdehnung für Cyan—Sauerstoff-Mischungen 2750° angibt), sowie über Wärmeleitfähigkeit und Heizwerte gelungen. Uns erstaunt die Sicherheit, mit der er zahlreiche Erscheinungen deutet. Daß er daneben auch zu unrichtigen Schlüssen geführt wurde, z. B. über das Wesen der ihm bereits bekannten Flammenfärbungen der verschiedenen Elemente, daß er für die von ihm entdeckte katalytische Verbrennung an Platin und Palladium zunächst nach rein thermischen Erklärungen suchte, ist durch den Stand der Kenntnisse seiner Zeit bedingt. Man liest diese Untersuchungen heute noch mit Vergnügen und Gewinn.

W. Jost.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 37. 1200.

Über die Ausscheidung von Calciumfluorid aus übersättigten Lösungen.

Von

A. Tovborg Jensen.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 37.)

An Beispielen aus der praktischen Chemie wird gezeigt, daß die Schwierigkeiten bei der Fällung schwerlöslicher Salze mit steigender Härte der Salze wachsen.

Die näheren Umstände bei der Ausscheidung von CaF_2 (Härte 4) bei Zimmertemperatur werden untersucht. Kohlrauschs Wert für die Löslichkeit von CaF_2 bei 18° wird bestätigt.

Nur wenn das Löslichkeitsprodukt sehr stark überschritten wird (mindestens 150 mal), kommt es innerhalb einiger Tage zu einer Ausscheidung von CaF_2 aus der klaren Lösung. Stark konzentrierte Lösungen scheiden sofort CaF_2 aus, brauchen jedoch lange Zeit bis zur vollständigen Fällung. In mäßig konzentrierten Lösungen geht die Ausscheidung in zwei Stadien vor sich: 1. einer Inkubationsperiode, in der nur sehr wenig CaF_2 ausgeschieden wird, und 2. einer Ausscheidungsperiode, in der die Ausscheidungsgeschwindigkeit groß ist und in der sichtbare Fällung eintritt.

Der Einfluß von Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration, Zusatz von $NaCl$ und Stärke auf die Länge der Inkubationszeit wird untersucht. Der Wert des Ionenprodukts $[Ca^{2+}][F^-]^2$ erweist sich unter gegebenen Verhältnissen als maßgebend für die Länge der Inkubationszeit.

An Hand der gefundenen Resultate wird versucht, zur Aufklärung des Fällungsmechanismus beizutragen.

Einleitung.

In dem hiesigen Laboratorium wurden in den letzten Jahren Bestimmungen der Löslichkeitsfunktionen einer größeren Anzahl von Calciumphosphaten, unter anderem von Hydroxylapatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ vorgenommen[1]).

Um diese Untersuchung auf den wichtigen Fluorapatit erstrecken zu können, ist es notwendig, die Löslichkeit von Calciumfluorid in Wasser, die Haltbarkeit von verschiedenen übersättigten CaF_2-Lösungen und die Umstände, unter denen diese spontan (d. h. ohne Impfung oder andere Einwirkung von außen) CaF_2 ausscheiden, zu kennen.

[1]) Bjerrum, N., Skand. Naturforskermöde, Helsingfors 1936. S. 345.

Ausscheidung und Härte.

In seiner Abhandlung: „Über gesättigte wässerige Lösungen schwerlöslicher Salze“[1]) macht KOHLRAUSCH darauf aufmerksam, daß die Lösungs- und Ausscheidungsgeschwindigkeiten schwerlöslicher Salze überraschenderweise entweder sehr groß oder sehr klein sind. KOHLRAUSCH fand selbst, daß CaF_2 zu den Salzen gehört, deren Lösung und Ausscheidung langsam vor sich geht. Dasselbe gilt für andere schwerlösliche Salze, z. B. Strontiumsulfat und Bariumsulfat. Je langsamer sich ein schwerlösliches Salz löst und ausscheidet, desto eher wird man finden, daß es auch haltbare übersättigte Lösungen bildet. Unter den schwerlöslichen Salzen gibt es nicht nur Stoffe, die entweder sehr leicht oder sehr schwer aus Lösungen ausgeschieden werden können, sondern auch solche, die Übergänge bilden. So wird z. B. Silberchlorid augenblicklich aus einer übersättigten Lösung ausgeschieden. Gipslösungen können sich nur kurze Zeit in übersättigtem Zustand halten. Strontiumsulfatlösungen, deren Konzentration das Doppelte der gesättigten Lösung beträgt, sind unbegrenzt haltbar (ODÉN)[2]). CaF_2 wird bei Zimmertemperatur, wie gezeigt werden soll, erst ausgeschieden, wenn die Lösung mehr als fünfmal so konzentriert ist wie die gesättigte.

Schließlich wird Hydroxylapatit erst bei einer noch erheblich höheren Übersättigung ausgeschieden[3]).

Es ist bemerkenswert, daß die Fähigkeit haltbare übersättigte Lösungen zu bilden, mit steigender Härte der Stoffe wächst. Der mineralische Härtegrad von $AgCl$ ist 1, von Gips 2, von $SrSO_4$ 3, von CaF_2 4 und von Hydroxylapatit 5. Aus der praktischen Chemie sind viele Beispiele bekannt, daß die Härte eines schwerlöslichen Salzes Aufklärung geben kann über sein Verhalten bei der Fällung und überhaupt über die Leichtigkeit, mit der sich das chemische Gleichgewicht zwischen dem Salz und seiner Lösung einstellt. Die Salze, die ohne weiteres ausfallen, sind sämtlich weich. So haben die Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe, die Silberhalogenide und Merkurichlorid die Härte 1 bis 2.

Um gute Niederschläge und vollständige Fällung der etwas härteren Salze wie $BaSO_4$ und $SrSO_4$ (Härte 3) zu erreichen, muß man

[1]) KOHLRAUSCH, F., Gesammelte Abhandlungen. S. 1018. [2]) ODÉN, S. und WERNER, D., Ark. Kem. Mineral. Geol. **9** (1926) 5. [3]) BJERRUM und Mitarbeiter, unveröffentlicht.

langsam aus stark verdünnten warmen Lösungen fällen. Bei Salzen mit der Härte 4 sind die Schwierigkeiten noch größer.

Trotz der großen Arbeit, die im Lauf der Zeit darauf verwandt worden ist, ist es noch nicht gelungen, auf der Fällung des Fluoridions als CaF_2 eine brauchbare fällungsanalytische Methode aufzubauen.

Im folgenden soll über einige Versuche darüber, wie CaF_2 aus übersättigten Lösungen bei Zimmertemperatur ausgeschieden wird, berichtet werden. Die gefundenen Resultate zeigen, daß man bei der Anwendung von Gleichgewichtsbetrachtungen (Rechnungen mit Löslichkeitsprodukten) auf die Fällung harter schwerlöslicher Salze bei Zimmertemperatur vorsichtig sein muß. Die naheliegenden Beispiele für solche Fällungen sind die Herabsetzung der Ca^{2+}-Konzentration im Blut- und Milchserum durch Zusatz von NaF, und die Reinigung des Trinkwassers von Fluorionen durch Zusatz geringer Mengen von Ca-Salzen.

Die Löslichkeit von CaF_2.

KOHLRAUSCH[1]) fand für die elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von gefälltem „gelatinösem" CaF_2 bei 18° $40 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm und von pulverisiertem klaren Flußspat von Weardale in Cumberland $37 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Die daraus berechneten Konzentrationen betragen $0{\cdot}209 \cdot 10^{-3}$ bzw. $0{\cdot}193 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Die Löslichkeit von CaF_2 läßt sich wohl kaum mit größerer Genauigkeit bestimmen. Obwohl ich damit eine recht große Anzahl von Versuchen ausführte, gelang es mir nur mit einer Unsicherheit von etwa 5% nachzuweisen, daß die Löslichkeit $0{\cdot}20 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter beträgt.

Wird CaF_2 sehr fein pulverisiert, so geht beträchtlich mehr als 0·2 mMol/Liter in Lösung, worauf ein Teil davon wieder langsam ausfällt. So erhielt DUNDON[2]), dessen Versuche über Löslichkeitsvergrößerung bei Pulverisierung von CaF_2 genauer sind als meine, eine Steigerung der Löslichkeit von 29%. Von der Stoffmenge, die über die 0·2 mMol/Liter hinaus in Lösung ging, wurden im Laufe von 5 Tagen nur etwa zwei Drittel wieder ausgeschieden. Benutzt man ein nicht pulverisiertes, kristallinisches Präparat, geht es so langsam in Lösung, daß die Verunreinigungen aus dem Glas den Versuch zerstören, lange bevor Sättigung erreicht ist.

Versucht man schließlich, diese Schwierigkeiten durch Benutzung eines sehr feinkörnigen, gefällten Präparats, hergestellt aus HF und

[1]) KOHLRAUSCH, Gesammelte Abhandlungen, Bd. II. S. 1031. [2]) DUNDON, M., J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 4562.

$Ca(OH)_2$, zu überwinden, so verlaufen Versuche, bei denen man sich dem Gleichgewicht vom ungesättigten Zustand her nähert, so, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit pro Tag nach Verlauf einiger Tage auf den Wert fällt, den man mit reinem Wasser in einem reinen Gefäß erhält. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die CaF_2-Konzentration etwa $0{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$. Nähert man sich dem Gleichgewicht von der übersättigten Seite her durch Ausscheidung, so fällt die Leitfähigkeit im Lauf einiger Tage zu einem Wert, der einer CaF_2-Konzentration von etwa $0{\cdot}21 \cdot 10^{-3}$ entspricht. Darauf steigt die Leitfähigkeit langsam, indem die Verunreinigungen aus dem Glas sich geltend machen. Die Geschwindigkeiten sind stark abhängig von den Stoffmengen, die man zu den jeweiligen Versuchen anwendet, aber die Grenzen $0{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$ und $0{\cdot}21 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter sind recht fest. Die entsprechenden Werte für die negativen Logarithmen der Ionenprodukte von CaF_2, die im folgenden mit pI bezeichnet werden, sind $10{\cdot}43$ bzw. $10{\cdot}56$.

Orientierende Leitfähigkeitsmessungen an CaF_2-Lösungen.

Es wurden Leitfähigkeitsmessungen bei 18° an fünf CaF_2-Lösungen vorgenommen, deren Konzentration $0{\cdot}289 \cdot 19^{-3}$, $0{\cdot}622 \cdot 10^{-3}$, $0{\cdot}949 \cdot 10^{-3}$, $1{\cdot}048 \cdot 10^{-3}$ und $2{\cdot}268 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter betrugen. Die fünf Lösungen waren also etwa 1·4, 3·0, 4·7, 5·0 und 11 mal so konzentriert wie die gesättigte Lösung. Die Lösungen wurden hergestellt durch Zugeben von äquivalenten Mengen Flußsäure und Calciumhydroxydlösung zu Leitfähigkeitswasser. Die stark verdünnte Flußsäure wurde in einem dick paraffinierten Kolben abgewogen, die $Ca(OH)_2$-Lösung aus einer Bürette mit CO_2-Sicherung abgemessen. Das Volumen des angewandten, paraffinierten Leitfähigkeitsgefäßes betrug 1 Liter. Während der Versuche wurde CO_2-freie Luft durch die Lösungen geleitet. Die Messungen wurden in einem Wasserthermostat bei 18° durchgeführt. Die Leitfähigkeit des angewandten Leitfähigkeitswassers betrug $0{\cdot}51 \cdot 10^{-6}$, mit welchem Wert die Korrektionen angesetzt wurden. Die vier schwächsten Lösungen schieden keinen Niederschlag aus, und ihre Leitfähigkeit blieb längere Zeit praktisch konstant. Die konzentrierteste Lösung hatte, nachdem die Neutralisationswärme abgegeben war, die spezifische Leitfähigkeit $186{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm, 6 Tage später betrug sie $185{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$.

In Tabelle 1 sind aufgeführt die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen $\varkappa$, die molare Konzentration m, deren Quadratwurzel $\sqrt{m}$, die aus diesen Zahlen berechnete molare Leitfähigkeit μ und schließ-

lich der negative Logarithmus des Ionenprodukts von CaF_2 in den Lösungen pI.

Tabelle 1. Leitfähigkeit einiger CaF_2-Lösungen bei 18°.

.	1	2	3	4	
$\varkappa$	$53{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$112{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$167{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$186{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	0
m	$0{\cdot}289 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}622 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}942 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}048 \cdot 10^{-3}$	0
$\sqrt{m}$	$1{\cdot}702 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}07 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}24 \cdot 10^{-2}$	0
μ	185·6	180·4	178·4	178·2	196·0
pI	10·01	9·01	8·47	8·34	

μ bei $m = 0$ ist aus den Grenzwerten der Ionenleitfähigkeiten berechnet (Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. IIIc, 3059).

Fig. 1 zeigt μ als Funktion von $\sqrt{m}$. Die punktierte Linie ist die von Kohlrausch[1]) angegebene Kurve. Diese beruht nicht unmittelbar auf Versuchen, sondern auf einem Analogieschluß aus Versuchen mit BaF_2-Lösungen. Obwohl die Versuche nicht sehr genau sind (die Konzentrationen sind mit einer Unsicherheit von etwa 1% behaftet), zeigen sie doch deutlich, daß eine starke Komplexbildung zwischen Ca-Ionen und F-Ionen in den Lösungen nicht stattfindet. Zum Vergleich mit Fig. 1 ist in Fig. 2 die entsprechende Kurve für $CaCl_2$ bei 18° nach Kohlrausch und v. Steinwehr[2]) wiedergegeben, die einen ähnlichen Verlauf zeigt.

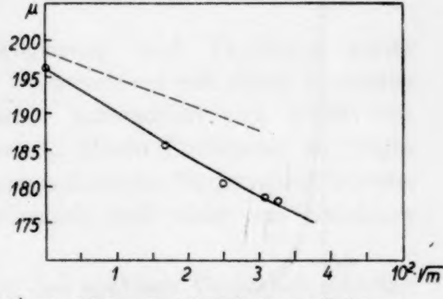


Fig. 1. Molare Leitfähigkeit von Calciumfluorid bei 18°.
—o— eigene Messungen.
- - - - - nach Kohlrausch.

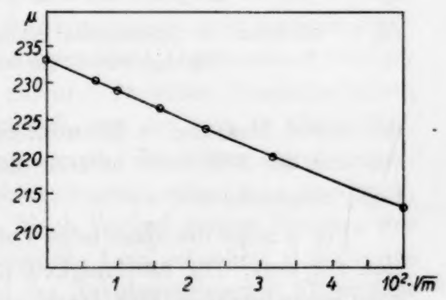


Fig. 2. Molare Leitfähigkeit von Calciumchlorid bei 18° nach Kohlrausch und v. Steinwehr.

Es liegt deshalb Grund zu der Annahme vor, daß die Resultate von Versuchen mit spontaner Ausscheidung von CaF_2 sich über-

[1]) Kohlrausch, Gesammelte Abhandlungen, Bd. II. S. 1186.

[2]) Landolt-Börnstein, Hauptwerk, Bd. II. S. 1079.

führen lassen auf die Ausscheidung anderer schwerlöslicher, harter Salze, z. B. BaF_2, SrF_2, $BaSO_4$ und $SrSO_4$. Man weiß nämlich, daß auch diese Salze „normale“ Leitfähigkeit in wässeriger Lösung zeigen. Man muß jedoch erwarten, daß die genannten Salze bei ihrer Ausscheidung in geringerem Grad die bei CaF_2 gefundenen Eigentümlichkeiten aufweisen, da sie sämtlich weicher sind.

Lösung 5 mit der Konzentration $2{\cdot}268 \cdot 10^{-3}$ ($pI = 7{\cdot}33$), die elfmal so konzentriert war wie die gesättigte Lösung, zeigte sofort bei

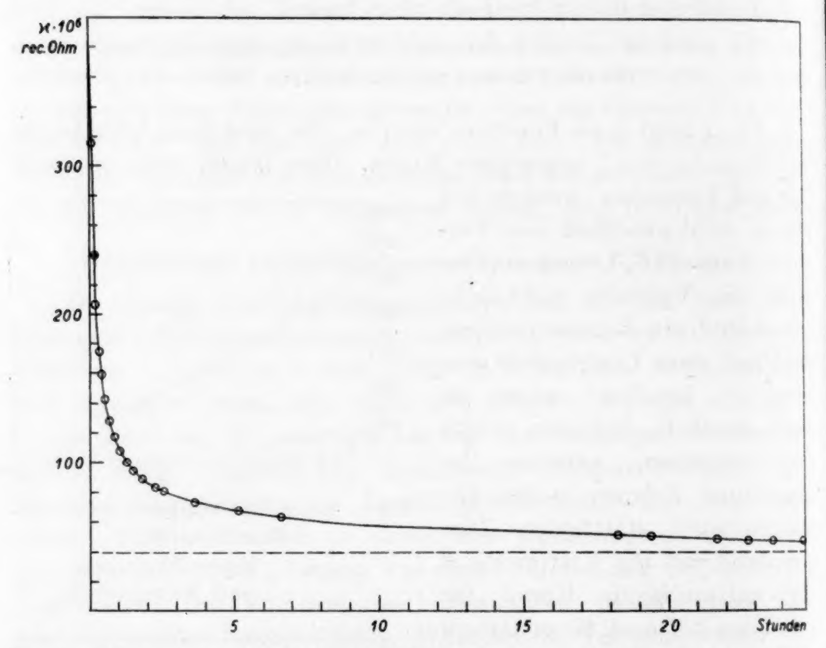


Fig. 3. Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit einer stark übersättigten CaF_2-Lösung bei 18° ($M = 2{\cdot}268 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter).

der ersten Messung, 6 Minuten nach Beginn des Zusammengebens, eine mit der Zeit stark fallende Leitfähigkeit, ein Zeichen dafür, daß CaF_2 ausgeschieden wurde.

Fig. 3 zeigt die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung als Funktion der Zeit. Die Leitfähigkeit nimmt zuerst sehr schnell ab, aber die Geschwindigkeit fällt stark, so daß die Leitfähigkeit der Lösung noch nach 24 Stunden etwa 10% höher ist als der Minimumwert, der sich von der übersättigten Seite her erreichen läßt.

Zwischen den Grenzen $1 \cdot 05 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 25 \cdot 10^{-3}$ befinden sich also die Konzentrationen reiner CaF_2-Lösungen, bei denen die Ausscheidung größere Geschwindigkeit anzunehmen beginnt. Zwischen diesen Grenzen liegen die Lösungen, die in den später erwähnten Versuchen untersucht wurden.

Das gefällte Calciumfluorid.

Der aus Lösung 5 ausgeschiedene Niederschlag, der typisch war für alle Niederschläge der späteren Versuche, war sehr fein und sedimentierte äußerst langsam. Bei 2000facher Vergrößerung mit dem Mikroskop schien er aus kleinen kugelrunden Partikeln mit einem Durchmesser von 1·8 bis 2·0 μ zu bestehen. Der geringe Unterschied im Brechungsverhältnis zwischen Wasser ($n = 1 \cdot 33$) und CaF_2 ($n = 1 \cdot 43$) erschwert die mikroskopische Untersuchung der klaren CaF_2-Partikeln unter Wasser.

Nach Dekantierung, Zentrifugierung und Trocknen wurde ein Röntgen-Pulverdiagramm des Niederschlags mit Eisen K_α-Strahlung aufgenommen: das Diagramm unterschied sich nicht von einem Diagramm fein pulverisierten, klaren Flußspats; es zeigte keine Linienverbreiterung. Der ausgeschiedene Niederschlag besteht also, wie erwartet, aus kristallinischem und nicht aus kolloidem Flußspat.

Viele der Niederschläge, die in den späteren Versuchen erhalten wurden, wurden unter dem Mikroskop untersucht. Von einem Versuch zum andern konnte ein geringer Unterschied in der Teilchengröße vorhanden sein. Die stark übersättigten Lösungen, die schnell CaF_2 ausscheiden, geben mehr und kleinere Teilchen als die weniger konzentrierten Lösungen. Jedoch wurden nur aus einer einzigen stark übersättigten Lösung Teilchen erhalten, deren Durchmesser weniger als 1 μ betrug. Im Niederschlag ein und desselben Versuchs haben alle Teilchen innerhalb der Genauigkeit, mit der man so kleine Partikeln mit einem Meßokular messen kann, denselben Durchmesser. Die Gleichartigkeit eines Niederschlags kommt schön zum Ausdruck, wenn man ihn sedimentieren läßt. Nach Verlauf einiger Stunden war einer der gröberen Niederschläge ungefähr 1 cm gesunken. Die Grenze zwischen der Aufschlämmung und der darüberstehenden Flüssigkeit war vollkommen scharf.

Versuche über die Zeit, die übersättigte CaF_2-Lösungen bis zur Ausscheidung brauchen.

Um den Fällungsverlauf innerhalb des oben festgelegten Konzentrationsgebietes zu untersuchen, wurden folgende Versuche vorgenommen. In klaren 300 cm³-Kolben aus Jenaer Glas wurde eine Reihe CaF_2-Lösungen mit steigender Konzentration hergestellt. Die Herstellung geschah ebenfalls durch Zusatz von verdünnter HF- und $Ca(OH)_2$-Lösung zu destilliertem Wasser. In jeden Kolben wurden 200 cm³ Wasser abgemessen. Aus einer klaren Bürette wurde HF (0·0408 norm.) und darauf unter kräftigem Umschütteln die äquivalente Menge $Ca(OH)_2$-Lösung zugesetzt. Der Zeitpunkt wurde sowohl für das Zusammengeben wie für die Trübung notiert. Die Trübung trat sehr plötzlich ein. In den konzentrierteren Lösungen dauerte es nur 30 bis 40 Sekunden von dem Zeitpunkt an, wo die Lösung noch klar war bis zur deutlichen Trübung. In Lösung 7, die länger als 1 Stunde klar war, dauerte es nicht mehr als ein paar Minuten.

In Tabelle 2 sind aufgeführt die Konzentration der Lösungen m, pI, die Zeit t, die sie bis zur Trübung brauchten, und log t. (t wird im folgenden als Inkubationszeit der Lösung bezeichnet.)

Tabelle 2. Inkubationszeiten reiner CaF_2-Lösungen bei 18°.

Nr.	m	pI	t	log t
1	$2·45 \cdot 10^{-3}$	7·23	3 Min.	0·48
2	$2·34 \cdot 10^{-3}$	7·29	6 „	0·78
3	$2·23 \cdot 10^{-3}$	7·35	6 „	0·78
4	$2·11 \cdot 10^{-3}$	7·42	12 „	1·08
5	$1·99 \cdot 10^{-3}$	7·50	18 „	1·26
6	$1·87 \cdot 10^{-3}$	7·58	29 „	1·46
7	$1·74 \cdot 10^{-3}$	7·68	58 „	1·76
8	$1·61 \cdot 10^{-3}$	7·78	108 „	2·03
9	$1·47 \cdot 10^{-3}$	7·90	zwischen 260 und 1100 Min.	2·41 bis 3·04
10	$1·33 \cdot 10^{-3}$	8·03	zwischen 1600 und 2400 Min.	3·20 bis 3·38

Obwohl die Ausscheidung eines schwerlöslichen Salzes aus einer wässerigen Lösung ein sehr komplizierter Prozeß ist, bei dem eine starke Beeinflussung durch unkontrollierbare Umstände zu erwarten wäre, verläuft er hier doch sehr regelmäßig.

In einem neuen Versuch wurde sowohl die Leitfähigkeit einer Lösung beobachtet wie der Zeitpunkt für das Eintreten der Trübung notiert. Eine übersättigte CaF_2-Lösung mit der Konzentration $1·90 \cdot 10^{-3}$ wurde wie oben hergestellt. Ein Teil davon wurde in ein Leitfähigkeitsgefäß aus klarem Glas gegeben und die Leitfähigkeit in

den ersten 45 Minuten jede Minute, später zehnmal in größeren Zwischenräumen gemessen. Die Trübung trat nach 31 Minuten ein, gleichzeitig im Kolben und im Leitfähigkeitsgefäß. Fig. 4 stellt die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der Lösung als Funktion der Zeit (in Minuten) dar. Die senkrechte Linie gibt den Zeitpunkt des Eintretens der Trübung an.

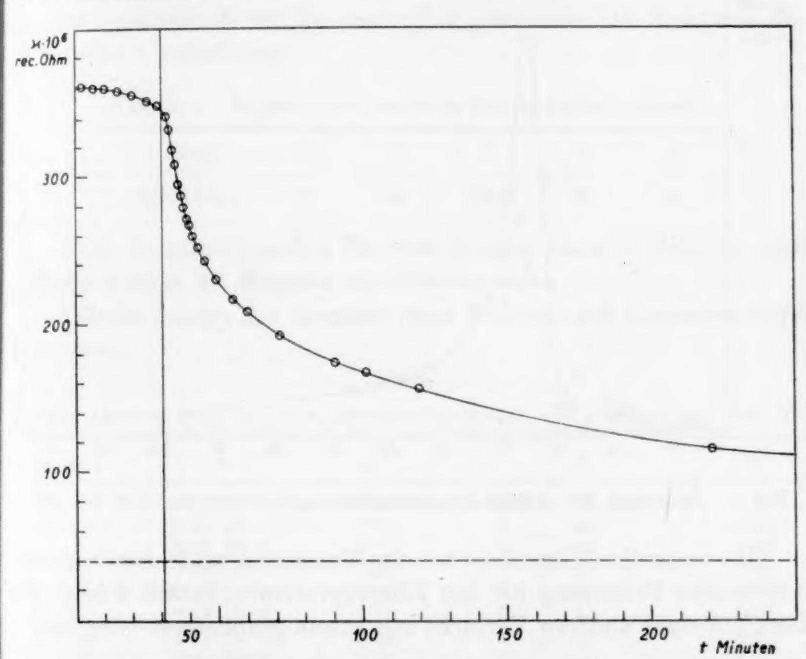


Fig. 4. Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit einer mäßig übersättigten CaF_2-Lösung bei 18° ($M = 1{\cdot}90 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter).

Man sieht, daß die Ausscheidung in zwei voneinander abgegrenzten Stadien verläuft. Im ersten Stadium geht die Ausscheidung langsam vor sich, im zweiten wird die Geschwindigkeit plötzlich groß, um dann wieder langsam zu fallen. Die Trübung tritt beim Übergang zwischen den beiden Stadien ein. Das erste Stadium stellt also die Inkubationsperiode dar.

Fig. 5 zeigt die Abnahmegeschwindigkeit der spezifischen Leitfähigkeit $(-d\varkappa/dt)$ als Funktion der Zeit.

$d\varkappa/dt$ wurde einfach durch numerische Differentation der gemessenen $\varkappa$-Werte gefunden. Die Figur zeigt, wie scharf abgegrenzt

die beiden Ausscheidungsstadien sind. Die Streuung der Punkte um die gezeichnete Kurve ist nicht größer als erwartet. Das Maßstabsverhältnis der Zeichnung ist recht groß, und außerdem ist die präzise Einstellung der Brücke nach jeweils genau 1 Minute mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden.

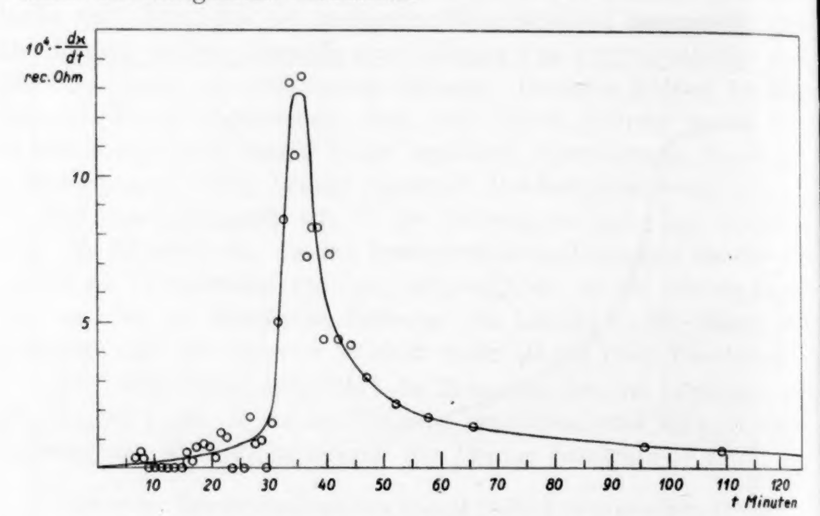


Fig. 5. Änderung der Ausscheidungsgeschwindigkeit mit der Zeit bei 18°.

Die speziellen Umstände bei den Versuchen sind nicht von entscheidender Bedeutung für den Fällungsverlauf. Tabelle 3 zeigt das Resultat eines anderen Versuchs mit etwas geändertem Vorgehen.

Tabelle 3.
Inkubationszeiten vorsichtig gemischter CaF_2-Lösungen bei 18°.

Nr.	m	pI	t	log t
1	$2{\cdot}11 \cdot 10^{-3}$	7·42	12 Min.	1·08
2	$1{\cdot}99 \cdot 10^{-3}$	7·50	25 „	1·40
3	$1{\cdot}87 \cdot 10^{-3}$	7·58	41 „	1·61
4	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-3}$	7·68	94 „	1·97
5	$1{\cdot}61 \cdot 10^{-3}$	7·78	120 „	2·08
6	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-3}$	7·90	206 „	2·31
7	$1{\cdot}33 \cdot 10^{-3}$	8·03	420 bis 1440 Min.	2·62 bis 3·16

Hier wurden äquivalente Mengen von HF und $Ca(OH)_2$ je zu 100 cm³ Wasser gegeben, und die beiden Lösungen zusammengegeben. Hier kann nicht, wie in früheren Versuchen (Tabelle 1), die Rede von beträchtlichen lokalen Übersättigungen während des Mischungs-

prozesses sein. Ferner wurde dafür gesorgt, daß die Flußsäure nur etwa 30 Sekunden in Berührung mit unparaffiniertem Glas war. Die Zahlen in Tabelle 3 zeigen trotzdem einen ähnlichen Verlauf wie die in Tabelle 2.

Um die Reproduzierbarkeit einer einzelnen Zahl zu prüfen, wurde die Inkubationszeit einer Lösung mit der Konzentration $1·921 \cdot 10^{-3}$ an fünf Lösungen dieser Konzentration gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4. Reproduzierbarkeit der Inkubationszeit.

Nr.	1	2	3	4	5
Zeit (Min.)	31	44	38·5	37	30

Nach Tabelle 2 würden für diese Lösung etwa 25 Minuten, nach Tabelle 3 etwa 35 Minuten zu erwarten sein.

Tabelle 5 zeigt das Resultat eines Versuchs mit konzentrierteren Lösungen.

Tabelle 5.
Inkubationszeiten stärker konzentrierterer CaF_2-Lösungen bei 18°.

Nr.	*m*	*pI*	*t*	log *t*
1	$2·70 \cdot 10^{-3}$	7·10	4 Min. 0 Sek.	0·60
2	$2·62 \cdot 10^{-3}$	7·14	3 „ 45 „	0·57
3	$2·52 \cdot 10^{-3}$	7·19	6 „ 50 „	0·83
4	$2·48 \cdot 10^{-3}$	7·21	7 „ 10 „	0·85
5	$2·43 \cdot 10^{-3}$	7·24	6 „ 30 „	0·79
6	$2·39 \cdot 10^{-3}$	7·26	6 „ 40 „	0·82
7	$2·34 \cdot 10^{-3}$	7·29	6 „ 15 „	0·80
8	$2·24 \cdot 10^{-3}$	7·35	12 „ 0 „	1·08

Aus den Zahlen geht hervor, daß die Verhältnisse hier verwickelter sind. Selbst wesentlich konzentriertere Lösungen als die von Tabelle 2 und 3 brauchen einige Minuten bis zur Trübung, aber diese kurze Inkubationszeit zeigt nicht mehr dieselbe einfache Abhängigkeit von der Konzentration wie die der anderen Lösungen.

Ein Versuch mit der Ausscheidung aus Lösungen, deren $NaCl$-Konzentration etwa 0·1 Mol/Liter betrug, zeigte, daß die Ausscheidung aus einer Salzlösung in ähnlicher Weise verläuft wie die aus reinem Wasser. Bei der Herstellung wurde ebenso wie früher verfahren. Zu 200 cm³ 0·1 norm. $NaCl$-Lösung wurden äquivalente Mengen in 0·1 norm. $NaCl$ gelöster HF und $Ca(OH)_2$-Lösung zugegeben. Die Resultate sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6.

Inkubationszeiten von CaF_2-Lösungen in 0·1 norm. $NaCl$-Lösung bei 18°.

Nr.	*m*	*pI*	*t*	log *t*
1	$2·70 \cdot 10^{-3}$	7·10	0·5 Min.	0·30
2	$2·52 \cdot 10^{-3}$	7·19	1 „	0·00
3	$2·34 \cdot 10^{-3}$	7·29	19 „	1·28
4	$2·15 \cdot 10^{-3}$	7·40	61 „	1·79
5	$1·94 \cdot 10^{-3}$	7·53	121 „	2·08
6	$1·74 \cdot 10^{-3}$	7·68	300 bis 1200 Min.	2·48 bis 3·08
7	$1·52 \cdot 10^{-3}$	7·85	etwa 1200 „	etwa 3·18
8	$1·30 \cdot 10^{-3}$	8·06	keine Fällung nach 17 Tagen	> 4·40

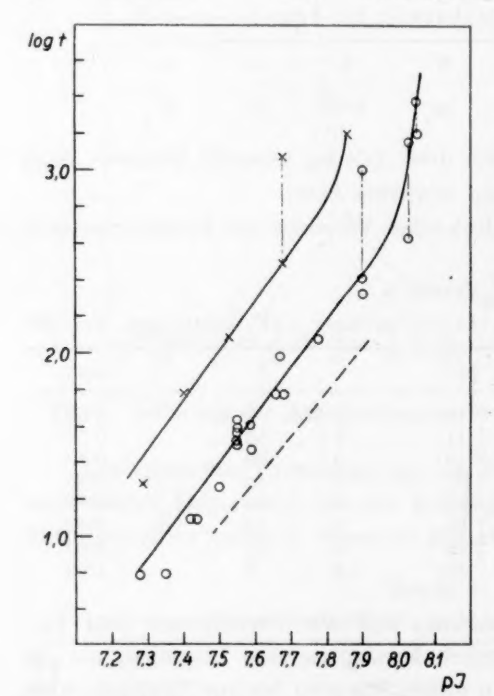


Fig. 6. Abhängigkeit zwischen Inkubationszeit und Ionenprodukt bei 18°. —o— frühere Versuche. - - - - - spätere Versuche. —×— Versuche in $NaCl$-Lösung.

Man sieht, daß die Ausscheidung aus der Salzlösung etwas langsamer vor sich geht als aus reinem Wasser.

Die Reaktion der Lösung ist ohne größere Bedeutung für den Fällungsverlauf. Versuche in alkalischer Lösung (p_H etwa 11) zeigten zwar, daß alkalische Lösungen etwas kürzere Inkubationszeiten haben als neutrale, aber der Unterschied entspricht nur einer Temperatursteigerung von 2 bis 3°. Auch Versuche in nicht allzu sauren Lösungen ergaben Inkubationszeiten, die den in reinem Wasser gefundenen Werten sehr naheliegen.

Fig. 6 gibt eine graphische Darstellung der in den Tabellen 2 bis 6 angeführten Versuchsresultate sowie einiger anderer.

Der Logarithmus der Inkubationszeit ist als Funktion von *pI* dargestellt. Diese Darstellung ist besonders gut geeignet, einen Überblick über die Resultate zu geben. Die punktierte Kurve gibt die Resultate einer Reihe anderer Versuche bei 18° wieder, die weiter unten beschrieben werden.

Wie man sieht, fallen die Resultate der beiden Versuchsreihen nicht ganz zusammen. Die eine Kurve ist im Verhältnis zur anderen um 0·15 (in *pI*) verschoben. Diese Verschiebung muß indessen aus zwei Gründen als gering bezeichnet werden: 1. Das Intervall, in dem die Ausscheidung besonders untersucht wurde (Inkubationszeit von 5 Minuten bis zu 24 Stunden) hat eine Breite von 0·80 in *pI*. 2. Der *pI*-Wert, der dem Gleichgewicht entspricht, liegt bei ungefähr 10·5, während das Gebiet, in dem die Ausscheidung untersucht wurde, zwischen $pI = 7{\cdot}30$ und $pI = 8{\cdot}05$ liegt.

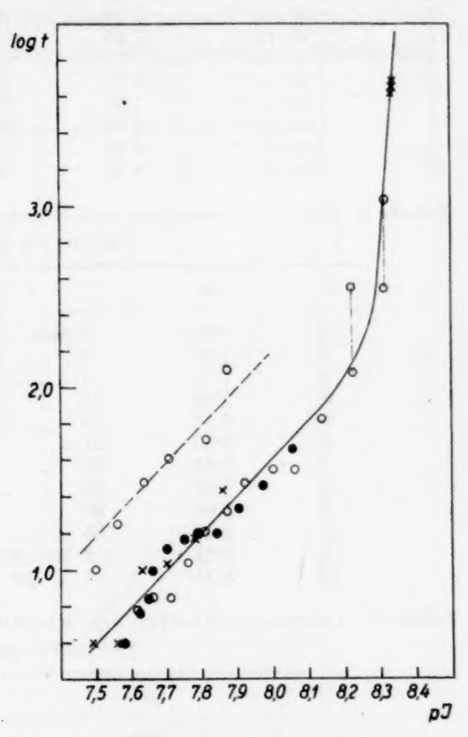


Fig. 7. Abhängigkeit zwischen Inkubationszeit und Ionenprodukt. ——×—— Ca^{2+} und F^- in äquivalenten Mengen (23°). ——o—— bei konstanten Mengen Ca^{2+} (23°). ——●—— bei konstanten Mengen F^- (23°). - - -o- - - Ca^{2+} und F^- in äquivalenten Mengen (18°).

Fig. 7 und Tabellen 7 bis 9 geben die Resultate einiger Versuche bei 23°, nämlich einer Reihe von $Ca(OH)_2$-Lösungen mit *HF* und zweier Reihen Fällungen von $CaCl_2$ mit *NaF* wieder.

In der einen der letztgenannten Reihen wurde die Ca^{2+}-Konzentration konstant gehalten, in der anderen die F^--Konzentration. Die planlose Verteilung der Punkte aus allen drei Versuchen um dieselbe Kurve zeigt, daß es innerhalb der Genauigkeit, womit die einzelnen Versuche reproduzierbar sind, das Ionenprodukt $[Ca^{2+}][F^-]^2$ einer Lösung ist, die deren Inkubationszeit bestimmt. Aus Fig. 7 sind ebenfalls die Resultate einiger entsprechender Versuche bei 18° zu ersehen.

Um den Einfluß unkontrollierbarer Faktoren auf den Fällungsverlauf soweit wie möglich zu eliminieren, wurden zu diesen Ver-

Tabelle 7. Inkubationszeiten von CaF_2-Lösungen bei 23°.

Nr.	m	pI	t	log t
1	$2{\cdot}10 \cdot 10^{-3}$	7·43	2 Min.	0·30
2	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	7·49	4 „	0·60
3	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-3}$	7·56	4 „	0·60
4	$1{\cdot}80 \cdot 10^{-3}$	7·63	10 „	1·00
5	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$	7·71	11 „	1·04
6	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$	7·79	15 „	1·18
7	$1{\cdot}50 \cdot 10^{-3}$	7·87	27 „	1·43
8	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$	8·33	72 bis 84 Std.	3·64 bis 3·70
9	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$	8·33	72 „ 84 „	3·64 bis 3·70
10	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$	8·33	72 „ 84 „	3·64 bis 3·70

Tabelle 8. Inkubationszeiten von Mischungen von $CaCl_2$ und NaF bei 23°. $[Ca^{2+}] = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$.

Nr.	pI	t	log t
1	7·62	6 Min.	0·78
2	7·66	7 „	0·85
3	7·71	7 „	0·85
4	7·76	11 „	1·04
5	7·81	16 „	1·20
6	7·87	21 „	1·32
7	7·93	30 „	1·47
8	7·99	35 „	1·54
9	8·06	35 „	1·54
10	8·14	65 „	1·81
11	8·22	2 bis 6 Std.	2·08 bis 2·56
12	8·31	6 „ 19 „	2·56 „ 3·06

Tabelle 9. Inkubationszeiten von Mischungen von $CaCl_2$ und NaF bei 23°. $[F^-] = 3{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$.

Nr.	pI	t	log t
1	7·58	4 Min.	0·60
2	7·62	6 „	0·78
3	7·65	7 „	0·85
4	7·67	10 „	1·00
5	7·70	13 „	1·11
6	7·75	15 „	1·18
7	7·79	16 „	1·20
8	7·84	16 „	1·20
9	7·90	22 „	1·34
10	7·97	31 „	1·49
11	8·04	46 „	1·66

suchen dieselben Lösungen wie zu den Versuchen bei 23° verwandt und sie wurden am Tag nach diesen ausgeführt.

Aus der Figur ist der große Temperaturkoeffizient zu ersehen: die Geschwindigkeit wird in dem betrachteten Gebiet bei 5° Temperatursteigerung verdoppelt. In diesem Zusammenhang sei daran

erinnert, daß im Gegensatz zur Ausscheidungsgeschwindigkeit die Löslichkeit von CaF_2 nur wenig von der Temperatur abhängig ist. Sie beträgt bei 0° 0·168 $\cdot 10^{-3}$ Mol/Liter und bei 40° 0·214 $\cdot 10^{-3}$ Mol/Liter[1]).

Tabelle 10 und Fig. 8 zeigen das Resultat eines Versuchs, bei dem die Ausscheidung aus einer Lösung, die 1°/₀₀ löslicher Stärke enthielt, vorgenommen wurde.

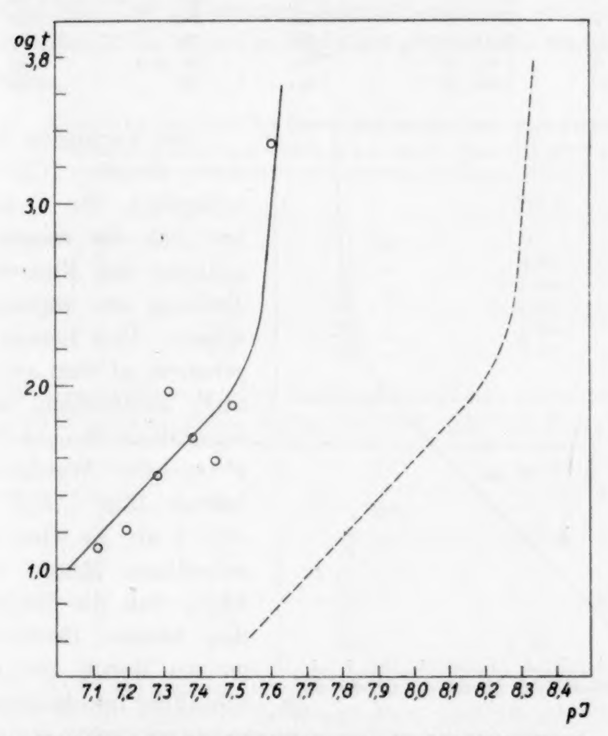


Fig. 8. Beeinflussung der Inkubationszeit durch lösliche Stärke (23°).
——— Versuche mit Stärke. - - - - - Versuche ohne Stärke.

Die Kurve ist um 0·6 bis 0·7 in *pl* nach links verschoben. Die hemmende Wirkung der Stärke ist also viel größer als die des erheblich konzentrierteren *NaCl*, während die Form der Kurve unverändert ist. Aus anderen Versuchen ging hervor, daß größere Mengen Stärke die Kurve noch länger nach links verschieben.

1) Kohlrausch, Gesammelte Abhandlungen, Bd. II. S. 1218.

Tabelle 10. Inkubationszeiten von $1^0/_{00}$ löslicher Stärke enthaltenden CaF_2-Lösungen.

Nr.	m	pI	t	log t
1	$2{\cdot}83 \cdot 10^{-3}$	7·04	2 Min.	0·30
2	$2{\cdot}67 \cdot 10^{-3}$	7·12	13 „	1·11
3	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-3}$	7·20	16 „	1·20
4	$2{\cdot}33 \cdot 10^{-3}$	7·29	30 „	1·48
5	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$	7·32	90 „	1·95
6	$2{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$	7·39	50 „	1·70
7	$2{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$	7·45	38 „	1·58
8	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-3}$	7·50	78 „	1·89
9	$1{\cdot}84 \cdot 10^{-3}$	7·61	36 Std.	3·33
10	$1{\cdot}59 \cdot 10^{-3}$	7·80	$>$ 72 „	$>$ 3·64

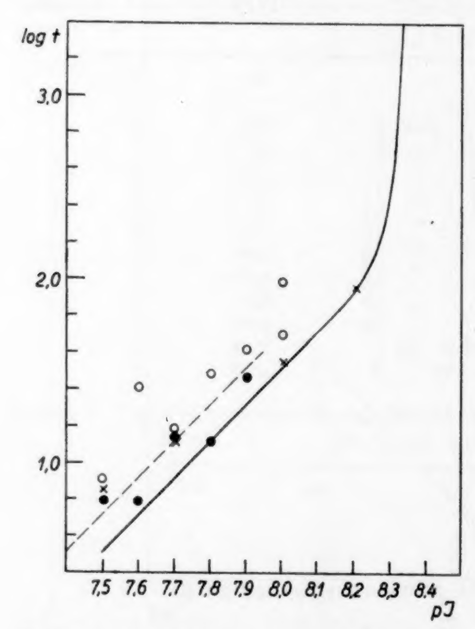


Fig. 9. Abhängigkeit zwischen Inkubationszeit und Ionenprodukt (23°). Konduktometrische Messnugen.
—○— $[Ca^{2+}]/2[F^-] = 5$.
—●— $[Ca^{2+}]/2[F^-] = 1/5$.
—×— $[Ca^{2+}]/2[F^-] = 1/10$.

Bei Versuchen, in denen der Bruch $[Ca^{2+}]/2[F^-]$ wesentlich von 1 abweicht, hat sich die visuelle Beobachtung des Eintretens der Trübung als ungeeignet erwiesen. Eine Lösung mit gegebenem pI wird am meisten CaF_2 ausscheiden, wenn sie äquivalente Mengen Ca^{2+} und F^- enthält. Weicht das Verhältnis $[Ca^{2+}]/2[F^-]$ stark von 1 ab, so wird die ausscheidbare Menge CaF_2 so klein, daß die Beobachtung des kleinen Bruchteils der ganzen Menge, der den Abschluß der Inkubationsperiode markiert, sehr erschwert ist. Bereits beim Verhältnis 2 werden die Resultate ungenau.

Aus diesem Grund wurde eine Reihe Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen von $CaCl_2$ und NaF in nicht äquivalenten Mengen bei 23° durchgeführt. Zu zwei gleich großen Teilen Wasser wurde $CaCl_2$-Lösung bzw. NaF-Lösung zugesetzt, die beiden Lösungen gemischt und die Mischung in ein Leitfähigkeitsgefäß aus Glas gegeben. Die Leit-

fähigkeit wurde anfangs mit einigen Minuten Zwischenraum, später in größeren Intervallen gemessen. Die Messungen zeigen, daß die Ausscheidung auch unter diesen Umständen durch eine Inkubationsperiode mit beinahe konstanter Leitfähigkeit und durch eine Ausscheidungsperiode, in der die Leitfähigkeit mit allmählich abnehmender Geschwindigkeit fällt, verläuft. Die Messungen wurden in den meisten Versuchen fortgesetzt, bis die Leitfähigkeit nicht mehr wesentlich fiel. Die gefundenen Inkubationszeiten sind verzeichnet in den Tabellen 11 bis 13 und in Fig. 9 auf gewöhnliche Weise graphisch dargestellt.

Tabelle 11. Konduktometrische Bestimmungen der Inkubationszeiten von Mischungen von $CaCl_2$ und NaF. $[Ca^{2+}]/2\,[F^-] = 5$.

Nr.	*pI*	*t*	log *t*
1	7·0	< 1 Min.	< 0
2	7·5	8 „	0·90
3	7·6	25 „	1·40
4	7·7	15 „	1·18
5	7·8	30 „	1·48
6	7·9	42 „	1·62

Tabelle 12. Konduktometrische Bestimmungen der Inkubationszeiten von Mischungen von $CaCl_2$ und NaF. $[Ca^{2+}]/2\,[F^-] = 1/5$.

Nr.	*pI*	*t*	log *t*
1	7·0	< 1 Min.	< 0
2	7·5	6 „	0·78
3	7·6	6 „	0·78
4	7·7	14 „	1·15
5	7·8	13 „	1·11
6	7·9	29 „	1·46
7	8·0	89 „	1·95

Tabelle 13. Konduktometrische Bestimmungen der Inkubationszeiten von Mischungen von $CaCl_2$ und NaF. $[Ca^{2+}]/2\,[F^-] = 1/10$.

Nr.	*pI*	*t*	log *t*
1	6·9	< 1 Min.	< 0
2	7·5	7 „	0·85
3	7·7	12 „	1·11
4	8·0	35 „	1·54
5	8·2	91 „	1·96

Eine Untersuchung der Ausscheidung aus Lösungen, in denen das Verhältnis zwischen Calcium- und Fluoridionen die Werte der untersuchten Lösungen wesentlich über- oder unterschritt, ließ sich mit dieser Methode nicht durchführen. Bei den Versuchen, wo

$[Ca^{++}]/2[F^{-})$ den Wert 1/10 hatte, betrug die Abnahme der Leitfähigkeit während der Ausscheidung insgesamt nur etwa 6% der gesamten Leitfähigkeit.

Aus Fig. 9 geht hervor, daß die Regel, daß das Ionenprodukt die Ausscheidungsgeschwindigkeit bestimmt, auch bei solchen Lösungen gute Aufklärung zu geben vermag, in denen man vom Äquivalenzpunkt der betreffenden Ionen weiter entfernt ist. Die ausgezogene Kurve in Fig. 9 ist aus Fig. 7 entnommen. Man sieht, daß alle Punkte über dieser Kurve liegen, daß also alle Inkubationszeiten länger sind als die bei den Versuchen Fig. 7 gefundenen.

Um zu untersuchen, ob diese längere Inkubationszeit durch irgendwelche Eigenschaften (Verunreinigungen) der benutzten Ausgangslösungen verursacht war, wurden mit diesen Ausgangslösungen acht äquivalente Lösungen hergestellt und deren Inkubationszeit visuell gemessen. Die Resultate gehen aus der punktierten Kurve (Fig. 9) hervor. Man findet hier wieder, daß die benutzten Ausgangslösungen einen geringen Unterschied in der Ausscheidung bewirken können.

Die Ausscheidung von CaF_2 aus Lösungen verschiedener Konzentration.

Eine Übersicht darüber, wie einige CaF_2-Lösungen bei Zimmertemperatur Fällungen geben, gibt Fig. 10, in der die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit bei 18° dargestellt ist.

Die Anfangskonzentrationen und pI-Werte der Lösungen betrugen:

Kurve	1	2	3	4
Anfangskonzentration . .	$1{\cdot}048 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}900 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$	$10{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$
pI	8·34	7·58	7·34	5·38

Kurve 3 und 4 haben ungefähr die gleiche Form. Sie zeigen den Verlauf der Ausscheidung aus den stark übersättigten Lösungen ($pI < 7{\cdot}4$), die sich beinahe gleich beim Zusammengeben trüben. Der Beginn der Kurve 4 liegt natürlich weit über der Figur, und Kurve 4 ist steiler als Kurve 3. Je konzentrierter eine Lösung ist, desto schneller nähert sie sich dem gesättigten Zustand. Die Oberfläche des Niederschlags ist erheblich größer bei konzentrierten Lösungen als bei den weniger konzentrierten, da sie mehr Milligramm CaF_2 pro Liter ausscheiden und — was eine noch größere Rolle spielt — da die Teilchenzahl viel größer ist.

Bei Lösungen mit $7{\cdot}4 < pI < 8{\cdot}1$ teilt sich der Verlauf in zwei voneinander abgegrenzte Stadien, die Inkubationsperiode, in der die Ausscheidungsgeschwindigkeit gering aber steigend ist, und die eigentliche Ausscheidung, bei der sichtbare Fällung eintritt (Kurve 2). Das zweite Stadium ist in seinem Verlauf analog mit der gesamten Fällung in den konzentrierteren Lösungen. Über die Länge der Inkubationszeiten und über ihre Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur

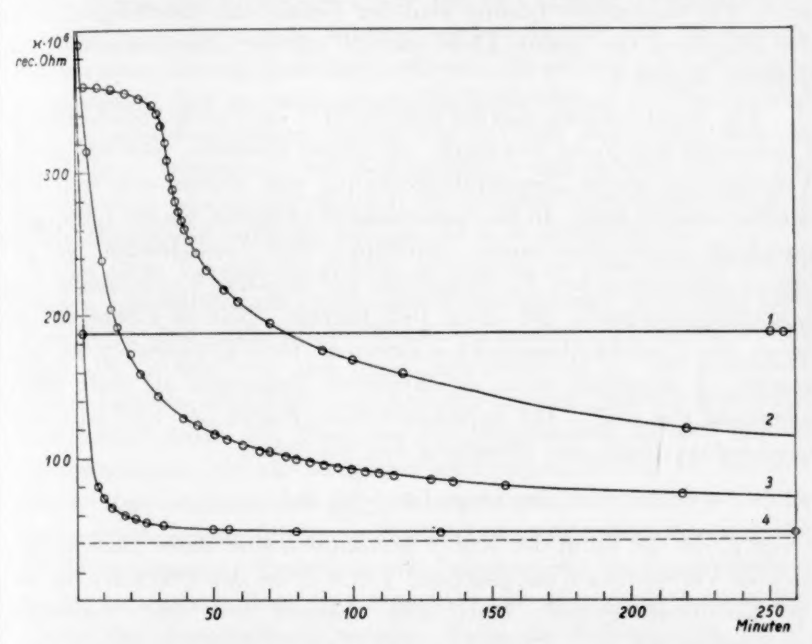


Fig. 10. **Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit, Zusammenstellung.**

und Gegenwart anderer Stoffe unterrichtet Fig. 6 bis 9. Für Inkubationszeiten von 5 bis 100 Minuten gilt, daß log t eine lineare Funktion von pI ist. Die Figuren zeigen gleichzeitig, mit welcher Genauigkeit die gefundenen Relationen gelten.

Diese Ergebnisse treffen im großen ganzen auch auf Lösungen zu, die die betreffenden Ionen nicht in äquivalenten oder beinahe äquivalenten Mengen enthalten. Jedoch ist hier die Genauigkeit der Relationen und die Reproduzierbarkeit der Versuche kleiner. Die Streuung der Punkte um die gerade Linie ist viel größer in Fig. 9, die die Resultate bei nicht äquivalenten Stoffmengen wiedergibt, als

in den Fig. 6 bis 8, die die Versuchsresultate mit äquivalenten oder beinahe äquivalenten Mengen darstellen.

Übersteigt pI einen bestimmten, von Temperatur und Fremdstoffen abhängigen Wert, der jedoch bei 18° für reine CaF_2-Lösungen bei etwa 7·9 liegt, so steigt die Inkubationszeit stark und wird recht schnell (bei 18° ungefähr bei $pI = 8{\cdot}1$) so groß, daß innerhalb nicht allzu langer Zeiträume überhaupt kein Niederschlag ausgeschieden wird. Für eine solche Lösung wird der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Zeit durch eine gerade Linie, parallel mit der Abszissenachse dargestellt: Kurve 1.

Fig. 6 und 7 zeigen, daß die Kurven $pI - \log t$ unter verschiedenen Umständen ihre Form bewahren. Sie zeigen ebenfalls, eine wie große Verschiebung durch Temperaturänderung und Zusatz von fremden Stoffen bewirkt wird. In den untersuchten Gebieten, wo die Lösungen innerhalb nicht allzu langer Zeiträume CaF_2 ausscheiden, ist pI immer mindestens um 2·2 kleiner als der negative Logarithmus des Löslichkeitsprodukts, der etwa 10·5 beträgt. Nur in Lösungen, in denen das Löslichkeitsprodukt mindestens 150 mal überschritten ist, kommt es innerhalb eines annehmbaren Zeitraums zu einer Ausscheidung von CaF_2. Die hyperbelähnliche Kurve $pI - \log t$ läßt sich beschreiben durch eine Gleichung von der Form

$$\log t = \alpha pI + \frac{\beta}{\gamma - pI} + \delta$$

α und β, die die Form der Kurve bestimmen, sind unter allen untersuchten Verhältnissen die gleichen. γ und δ, die den Platz der Kurve im Koordinatensystem bestimmen, hängen von den Versuchsbedingungen ab.

Der Fällungsmechanismus.

In mehreren Lehrbüchern[1]) ist die Vermutung als allgemeingültig aufgestellt worden, daß die Moleküle mit besonders kleiner Translationsenergie sich zu einem Kristallkeim zusammenlagern, der dann durch Anlagerung von gleich langsamen Molekülen wächst. Man sieht gleich, daß diese Vermutung bei Salzen des hier beschriebenen Typs nicht standhält. Wie gezeigt, steigt die Wachstumsgeschwindigkeit des Keims stark mit der Temperatur: sie wird verdoppelt bei einer Temperatursteigerung von 18° auf 23°. Es sind also im Gegenteil gerade die Moleküle mit besonders großer Translationsenergie,

---

[1]) Siehe z. B.: Taylor, A Treatise on Physical Chemistry, Bd. II. S. 1038.

die an der Keimbildung teilnehmen. Die Moleküle müssen mit andern Worten eine sehr hohe Energiebarriere passieren, um von der freien Beweglichkeit in der Lösung bis zum Festsitzen im Kristallkeim zu gelangen.

Bei Schluß der Inkubationszeit werden gleichzeitig eine große Zahl von Teilchen überall in der Flüssigkeit sichtbar. Beim Auszählen dieser Teilchen unter verschiedenen Fällungsversuchen wurden dafür Werte von $3 \cdot 10^7$ bis $4 \cdot 10^8$ pro cm^3 Lösung gefunden.

Während der ganzen Inkubationsperiode hält sich die Konzentration einer Lösung praktisch konstant. Es scheint mir naheliegend anzunehmen, daß die Bedingungen für Keimbildung und Keimwachstum in einer bestimmten Lösung von der Zeit unabhängig sind, solange deren Temperatur und Konzentration unverändert bleibt. Daß sie von einer Lösung zur anderen mit gleicher Temperatur und Konzentration etwas variieren können, ist eine andere Sache.

Ist diese Vermutung richtig, so werden in jeder Minute der gesamten Inkubationszeit gleich viele Keime gebildet. Am Ende dieser Periode ist eine große Anzahl Keime vorhanden, gleichmäßig verteilt über alle Größen, von den eben gebildeten bis zu den sichtbaren. Wenn dann die schnellere Ausscheidung beginnt, fällt die Konzentration schnell unter den Wert, wo die Keimbildung aufhört und das Keimwachstum sehr viel langsamer wird (siehe z. B. Fig. 10, Kurve 2). Das letztere bewirkt, daß die vielen nicht voll entwickelten Teilchen im Lauf von kurzer Zeit keine Möglichkeit mehr haben, eine sichtbare Größe zu erlangen. Praktisch alle Teilchen, die sichtbare Größe erlangen, erwerben diese also innerhalb des allerersten kurzen Zeitraums der Ausscheidungsperiode. Falls die Bedingungen für das Keimwachstum während der ganzen Ausscheidungsperiode konstant sind, so müssen Keime, die in den ersten Minuten der Ausscheidungsperiode sichtbare Größe erreichen, in den ersten Minuten der Inkubationszeit gebildet sein. Später gebildete Teilchen werden infolge der kurzen Zeit, die ihnen zum Wachstum zur Verfügung steht, keine Möglichkeit haben, sichtbare Größe zu erlangen. Diese später gebildeten Keime werden kurz nach Schluß der Inkubationsperiode aufhören zu wachsen und vermutlich wieder in Lösung gehen, wenn die Konzentration so niedrig geworden ist, daß sie nicht mehr stabil in Berührung mit der Lösung sind.

Folgende Versuche zeigen das ständige Wachstum der submikroskopischen Keime während der Inkubationsperiode: Aus HF, $Ca(OH)_2$

und Wasser wurde ein Liter CaF_2-Lösung von der Konzentration $1{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ hergestellt ($pI = 7{\cdot}71$). Eine solche Lösung hat bei 23° nach Fig. 6 eine Inkubationszeit von 9 Minuten. Jede volle Minute nach dem Zusammengeben wurden 100 cm³ daraus entnommen und auf 200 cm³ verdünnt. Die verdünnten Lösungen haben die Konzentration $0{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$ und $pI = 8{\cdot}61$, liegen also (Fig. 6) weit außerhalb des Gebiets, wo spontane Ausscheidung erfolgt. Andere Versuche haben ergeben, daß Lösungen mit $pI = 8{\cdot}61$ sich länger als 14 Tage klar halten. Aus den Lösungen, die kurze Zeit die doppelte Konzentration hatten, wurden indessen später CaF_2 ausgeschieden, und zwar um so schneller, je später sie verdünnt worden waren. Die Resultate sind aus Tabelle 14 zu ersehen. In der unverdünnten Lösung trat nach 11 Minuten Trübung ein.

Tabelle 14. Inkubationszeiten nach Verdünnung.

Nr.	Verdünnt nach	Trübung nach
1	1 Min.	nach 3 Wochen noch klar
2	2 „	nach 3 Wochen noch klar
3	3 „	?
4	4 „	7 Tagen
5	5 „	6 „
6	6 „	3 „
7	7 „	6 Stunden

Während es als überaus wahrscheinlich angesehen werden muß, daß in unterkühlten Schmelzen die Keimbildung durch Staubpartikel verursacht wird (Hinshelwood und Hartley, Biilmann und Klit), werden hier die Keime wahrscheinlich spontan gebildet. Biilmann und Klit fanden in geschmolzenem Piperonal unter verschiedenen Umständen eine Keimzahl von einigen hundert pro Kubikzentimeter. Durch Zentrifugierung des geschmolzenen Piperonals vor der Abkühlung konnten sie die Keimbildung an das Ende des Gefäßes verlegen. Sie hatten also wenige und verhältnismäßig große Keimbildner. In CaF_2-Lösungen wurde eine Teilchenanzahl von 10^8 pro Kubikzentimeter gefunden. Daß sich in 1 cm³ wiederholt destillierten Wassers 10^8 zentrifugierbare Staubteilchen befinden sollten, kommt mir nicht wahrscheinlich vor. Der Fällungsverlauf fällt dementsprechend in Leitfähigkeitswasser auch nicht anders aus wie in gewöhnlichem destillierten Wasser.

Die Keime, die sichtbare Dimensionen annehmen, sind, wie erwähnt, wahrscheinlich in den ersten Minuten der Inkubationszeit

gebildet. Wenn man bedenkt, wie stark die Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration der Calcium- und Fluoridionen zunimmt, so liegt die Annahme nahe, daß der größte Teil der Keime, die sichtbare Größe erlangen, während des Mischungsprozesses selbst gebildet und gewachsen ist, da hier vorübergehend recht hohe lokale Konzentrationen der betreffenden Ionen entstehen. Zufällige Einflüsse während des Zusammengebens sind somit eine der Ursachen dafür, daß die Partikelanzahl und die Inkubationszeit nicht besser reproduzierbar sind. Aus dem geradlinigen Teil der Kurve Fig. 7 ist die Genauigkeit von 28 Versuchen zu ersehen. Der Abstand der gefundenen Werte für log t von der Geraden beträgt höchstens 0·18; d. h. daß die gefundenen Inkubationszeiten bis 1·5mal größer oder kleiner sind als der Kurve entspricht.

Die Versuche Tabelle 2 und 3 zeigen, daß das Vorgehen beim Zusammengeben nicht ganz ohne Einfluß auf die Länge der Inkubationszeiten ist. Die Lösungen wurden in beiden Fällen langsam zusammengegeben, aber bei den Versuchen in Tabelle 3 war die Möglichkeit für starke lokale Übersättigungen geringer. Die in Tabelle 3 erhaltenen Inkubationszeiten sind dementsprechend im großen ganzen etwas länger als die in Tabelle 2.

Die Bedeutung des Vorgehens beim Mischen der Lösungen geht deutlich hervor aus Versuchen über die Inkubationszeit konzentrierterer Lösungen. Bei diesen sind vorübergehende starke Übersättigungen maßgebend für die Länge der Inkubationszeit. Wird der Kolben mit Flußsäure beim Zusatz von $Ca(OH)_2$ nur wenig geschüttelt, so tritt beinahe augenblicklich Trübung ein. Wird er kräftig geschüttelt, so dauert es einige Minuten.

Wie erwähnt, wird aus übersättigten Lösungen kein CaF_2 ausgeschieden, wenn das Ionenprodukt nicht ein Mehrfaches des Löslichkeitsproduktes beträgt. Dies hängt ohne Zweifel damit zusammen, daß CaF_2 zu den Salzen gehört, die eine große positive Grenzflächenspannung gegenüber Wasser besitzen. Die Löslichkeit solcher Salze steigt mit fallender Teilchengröße. Daß Lösungen, deren Ionenprodukt einen bestimmten Wert nicht überschreitet, kein festes CaF_2 ausscheiden, bedeutet, daß die zufällig gebildeten Teilchen infolge ihrer Kleinheit eine größere Löslichkeit besitzen als der vorliegenden Konzentration entspricht und infolgedessen wieder in Lösung gehen.

An dieser Stelle soll auf die Frage der Größe der Grenzflächenspannung und ihrer Bedeutung für die spontane Ausscheidung von

CaF_2 nicht weiter eingegangen werden. Der von Dundon[1]) berechnete Wert für die Grenzflächenspannung CaF_2-H_2O ist nämlich sehr unsicher, da man prinzipiell nicht weiß, wie groß der Anteil der molaren Oberflächenvergrößerung an der durch Pulverisierung eines Stoffes entstandenen Löslichkeitssteigerung ist, und wieviel durch die beim Pulverisieren entstandenen inneren Spannungen verursacht wird. Zu dieser Frage kann im übrigen auf die Diskussion zwischen Cohen und Tammann[2]) über die Löslichkeit der Salicylsäure verwiesen werden.

Über das zweite Stadium der Ausscheidung, nämlich das Wachstum der sichtbaren Teilchen geben die Versuche wenig Aufklärung. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist so klein, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Calcium- und Fluoridionen in der Flüssigkeit nicht geschwindigkeitsbestimmend für die Ausscheidung sein kann, wie es die Theorie von Nernst, Noyes und Whitney annimmt.

Es muß also ein langsamerer Prozeß sein, der die Geschwindigkeit bestimmt. Vergleicht man die geringe Wachstumsgeschwindigkeit von CaF_2 (unter gewöhnlichen Umständen weniger als 1 μ in der Stunde) mit der großen von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ bei Zimmertemperatur, so liegt es nahe, die Ursache dafür in der geringen Geschwindigkeit zu suchen, mit der die Ca-Ionen ihr Hydratwasser abgeben und in das Flußspatgitter eingehen.

Eine Aggregation der kleinen gefällten CaF_2Partikeln zu größeren Kristallen, wie sie Odén für $BaSO_4$ beschrieben hat, wurde in keinem Fall beobachtet.

Zum Schluß dieser Arbeit möchte ich nicht unterlassen, Herrn Prof. N. Bjerrum für zahlreiche Anregungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

[1]) Dundon, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923). [2]) Cohen, E., Kon. Akad. Wet. Amsterdam **37** (1934).

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Kgl. Vet.- og Landbohøjskole.

Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen.

Von

Á. v. Kiss und M. Gerendás.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 37.)

Es wurden die Extinktionskurven von $CoCl_2$ im Wasser, in verschieden konzentrierten Lösungen von HCl und $CaCl_2$, in konzentrierten von $LiCl$, $NaCl$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ und $Na_2S_2O_3$, in solchen von $CoSO_4$ im Wasser und in konzentrierter H_2SO_4, endlich Extinktionskurven von $Co(ClO_4)_2$ im Wasser bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 730 mμ aufgenommen. Die von der Konzentration unabhängige Extinktionskurve von $Co(ClO_4)_2$ diente als Bezugskurve.

Die starke Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionsspektrums von $CoCl_2$ wird verursacht durch Chlorokomplexbildung, deren Zwischenglieder optisch nicht erfaßt werden konnten. Das in konzentrierten Chloridlösungen gemessene Elektronen-Schwingungsspektrum des koordinativ gesättigten Komplexes $CoCl_4$ besteht aus sechs Bandentripletts. In konzentrierten Lösungen von $NaCl$, $LiCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und HCl bzw. $CoCl_2$ und $ZnCl_2$ erhält man zwei verschieden strukturierte Absorptionsspektren. Die rotviolette Farbe von $CoSO_4$ in konzentrierter H_2SO_4 bzw. die blaue Farbe von $CoCl_2$ in konzentrierter $Na_2S_2O_3$-Lösung wird mit der Bildung des Sulfato- bzw. Thiosulfatokomplexes erklärt.

Einleitung.

Unlängst wurden die Extinktionskurven der einfachen Kobaltsalze in Neutralsalz- und Säurelösungen im Sichtbaren aufgenommen [1]). An Hand dieses Versuchsmaterials wurde gezeigt, daß die Wirkungen der Chlorat-, Nitrat- und Sulfatlösungen dem Stark-Effekt und der Ionendeformation, die in Chlorid- und Thiosulfatlösungen beobachteten Spektrumänderungen dagegen der Komplexbildung zugeschrieben werden müssen. Dabei wurde ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die genannten Effekte gleichzeitig auftreten können und einstweilen nicht auseinander zu halten sind.

Um dies besser beurteilen zu können, wurden die Messungen im Ultraviolett fortgesetzt. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den folgenden berichten. Die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode betreffend verweisen wir auf unsere früheren

---

1) v. Kiss, Á. und Gerendás, M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934 bis 1935) 124.

Arbeiten[1]). Der Kürze wegen müssen die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt werden.

$CoCl_2$ (reinst nickelfrei von Merck) wurde ohne vorherige Reinigung benutzt bzw. es wurde durch Umkristallisation gereinigt. $Co(ClO_4)_2$ haben wir aus frisch gefälltem $CoCO_3$ durch Auflösen in $HClO_4$ p. a. bereitet. Das Rohprodukt wurde zweimal umkristallisiert. Die Konzentration der benutzten $CoCl_2$- und $Co(ClO_4)_2$-Lösungen wurde analytisch kontrolliert. Die verwendeten Neutralsalze und Säuren waren p. a. Präparate von Merck und von Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden bzw. in entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus Jenaer Glasgefäß nochmals überdestilliertes Wasser benutzt. Die Lösungen wurden immer frisch bereitet und sehr sorgfältig filtriert.

Allgemeine Anmerkungen.

Der molare Extinktionskoeffizient (ε) bei einer Wellenlänge (λ) ist definiert durch das Beer-Lambertsche Gesetz:

$$\log J_0/J = \varepsilon c d. \qquad (1)$$

Hier sind J_0 bzw. J die Intensitäten des ungeschwächten bzw. des geschwächten Lichtes, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes in Grammol pro Liter Einheiten und d die Schichtdicke der Lösung in Zentimeter. In verdünnten Lösungen von starken Elektrolyten ist ε unabhängig von der Konzentration der Lösung[2]). In konzentrierten Lösungen ändert sich ε ganz spezifisch mit der Konzentration der Lösung, worüber die Extinktionskurven (log ε-Wellenlänge) Aufschluß geben. Die in verdünnten Lösungen erhaltenen Absorptionskurven können als Bezugsspektren gewählt werden.

Die Bezugsspektren der Ionen erleiden in konzentrierten Lösungen allgemein in verschiedenen Lösungsmitteln kontinuierliche und diskontinuierliche Änderungen. Die kontinuierlichen Änderungen bestehen in der Verschiebung bzw. in der Deformation der Banden des Bezugsspektrums. Die diskontinuierlichen Änderungen bedeuten das Auftreten von neuen Banden.

Allgemein werden als Ursachen der Änderung der Stark-Effekt, die Ionendeformation, die Desolvatation bzw. die Dehydratation, die

[1]) v. Kiss, Á. und Gerendás, M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis **4** (1934 bis 1935) **124**, 272; **5** (1936 bis 1937) 153. [2]) v. Halban, H., Z. Elektrochem. **34** (1928) 489. Kortüm, G., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 243.

Ionenassoziation und die Komplexbildung angesehen. Über die Frage aber, in welchem Maße die genannten Effekte in gegebenen Fällen das Absorptionsspektrum ändern können, gehen die Meinungen der einzelnen Forscher auseinander.

Besprechung der Versuchsdaten.

Die gemessenen Absorptionskurven sind in den Fig. 1 bis 5 abgebildet. Bei der Besprechung der Versuchsdaten dient als Bezugskurve das Absorptionsspektrum von $Co(ClO_4)_2$-Lösungen, diese wurde daher in allen Figuren punktiert eingezeichnet. An solchen Stellen, an welchen mehrere Extinktionskurven den gleichen Verlauf haben, wurde der Übersichtlichkeit wegen nur e i n e Kurve ausgezogen. Die Versuchsdaten wurden aber in geeigneter Weise eingezeichnet. In

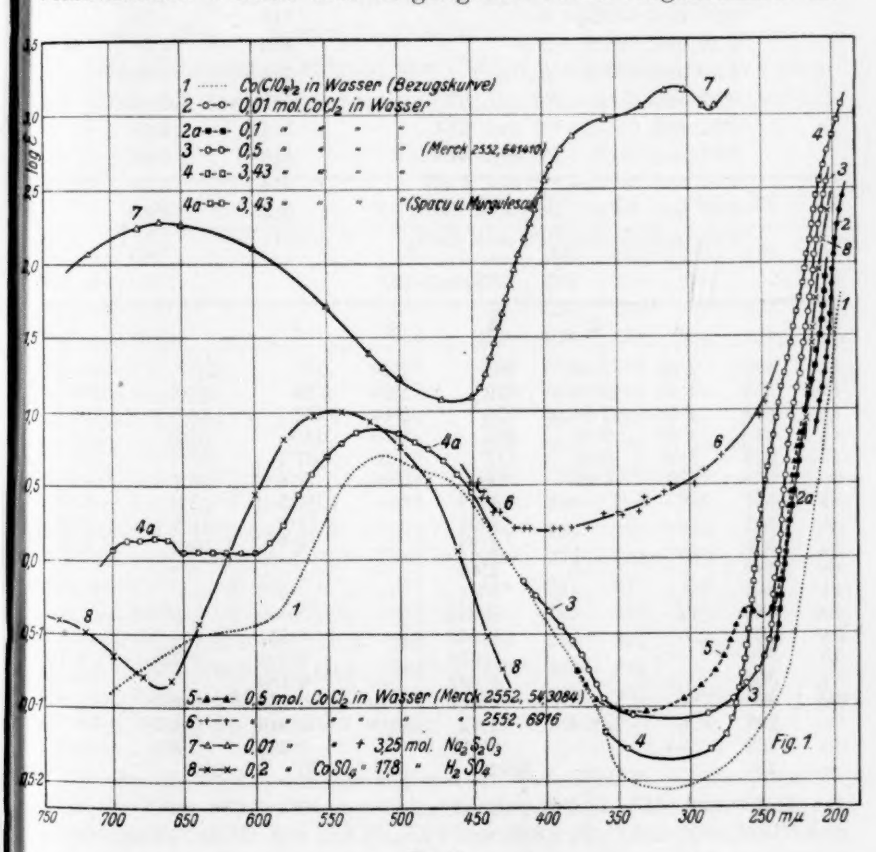


Fig. 1.

den Tabellen 1 und 2 sind die Bandenmaxima in mμ und die log ε-Werte an der Wellenlänge der Maxima zusammengestellt.

Tabelle 1.

System	$\lambda_{max.}$	$\varepsilon_{max.}$
0·5 mol. $Co(ClO_4)_2 + H_2O$	513	4·81
2·5 mol. $Co(ClO_4)_2 + H_2O$	513	4·81
0·01 mol. $CoCl_2 + H_2O$	513	4·81
0·10 mol. $CoCl_2 + H_2O$	513	4·84
1·50 mol. $CoCl_2 + H_2O$	518	5·23
3·43 mol. $CoCl_2 + H_2O$	522	8·32
0·01 mol. $Co(NO_3)_2 + H_2O$	511	4·57
0·10 mol. $Co(NO_3)_2 + H_2O$	511	4·67
1·5 mol. $Co(NO_3)_2 + H_2O$	510	4·89
0·01 mol. $CoSO_4 + H_2O$	510	4·76
0·10 mol. $CoSO_2 + H_2O$	512	4·78
1·50 mol. $CoSO_4 + H_2O$	513	4·80
0·01 mol. $CoCl_2 +$ 2·5 mol. $LiCl$	513	5·46
0·01 mol. $CoCl_2 +$ 1·0 mol. KCl	514	4·88
0·01 mol. $CoCl_2 +$ 2·5 mol. KCl	516	5·55
0·01 mol. $CoCl_2 +$ 2·5 mol. $NaCl$	514	5·36
0·01 mol. $CoCl_2 +$ 1·25 mol. $CaCl_2$	513	5·48
0·01 mol. $CoCl_2 +$ 10·0 mol. $ZnCl_2$	517	6·61

Tabelle 2.

Nr.		1	2	3	4	5	6	7
1a	697	1·29	2·95	603	1·00	166	107	380
1b	681	1·44	2·89	576	1·08	155	97·8	355
1c	663	1·48	2·89	576	1·14	151	95·5	324
2a	642	1·26	2·19	457	1·10	110	64·6	219
2b	623	1·35	2·40	417	1·10	97·7	57·6	191
2c	610	1·26	1·86	331	1·08	77·6	34·7	145
3a	547	—	—	6·76	—	11·3	10·0	12·6
3b	531	—	—	8·91	—	11·8	11·8	14·2
3c	505	—	—	4·17	—	8·71	10·0	12·0
4a	480	—	—	1·48	—	—	—	—
4b	448	—	—	1·91	—	—	—	—
4c	420	—	—	0·389	—	—	—	—
5a	404	—	—	0·355	—	0·851	—	0·501
5b	378	—	—	0·576	—	0·501	0·234	0·316
5c	356	—	—	0·257	—	0·182	—	0·195
6a	320	—	—	0·417	—	0·234	0·240	0·263
6b	303	—	0·214	1·82	1·106	0·549	0·417	0·708
6c	288	—	—	0·346	—	0·339	0·398	0·501
—	230	—	—	3091	—	631	199	—

1) 3·43 mol. $CoCl_2$, 2) 0·01 mol. $CoCl_2 +$ 5·0 mol. HCl, 3) 0·01 mol. $CoCl_2 +$ 12·4 mol. HCl, 4) 0·01 mol. $CoCl_2 +$ 2·25 mol. $CaCl_2$, 5) 0·01 mol. $CoCl_2 +$ 5·0 mol. $CaCl_2$, 6) 0·01 mol. $CoCl_2 +$ 4·25 mol. $MgCl_2$, 7) 0·01 mol. $CoCl_2 +$ 10·0 mol. $LiCl$.

Die breite Bande der $Co(ClO_4)_2$-Lösungen zeigt bei 513 mμ ein flaches Maximum und bei 470 mμ eine schwache Ausbuchtung (Fig. 1, Kurve 1). Das Maximum des aufsteigenden Astes bei 200 mμ konnte mit unserer Versuchseinrichtung nicht erfaßt werden. Bei 320 mμ hat die Extinktionskurve ein flaches Minimum. Die bei verschiedenen $Co(ClO_4)_2$-Konzentrationen erhaltenen Absorptionskurven zeigen zwischen 200 und 730 mμ innerhalb dem Versuchsfehler (1 bis 5%) den gleichen Verlauf. Die ClO_4-Ionen neigen nämlich wegen der geringen Deformierbarkeit kaum zur Komplexbildung[1]).

Alle bis jetzt untersuchten einfachen Kobaltosalze haben in stark verdünnten Lösungen im Sichtbaren das gleiche Absorptionsspektrum[2]). Im Ultraviolett wird der aufsteigende Ast bei $CoCl_2$ und $CoSO_4$ schon in 0·01 mol. Lösungen schwach nach langen Wellen verschoben (Fig. 1, Kurve 2, Tabelle 3).

Das Absorptionsspektrum von $CoCl_2$-Lösungen ändert sich ziemlich stark mit der Konzentration (Fig. 1, Kurven 2 bis 4). Der auf-

Tabelle 3.

System	log ε = 0·0	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
0·01 mol. $CoCl_2$	—	—	208	202	200	192	—
0·10 mol. $CoCl_2$	234	227	219	210	204	—	—
0·50 mol. $CoCl_2$	239	234	228	220	213	205	—
3·43 mol. $CoCl_2$	254	248	239	228	218	209	196
0·01 mol. $Co(ClO_4)_2$	219	210	204	198	—	—	—
0·10 mol. $Co(ClO_4)_2$	219	210	204	198	—	—	—
0·50 mol. $Co(ClO_4)_2$	219	210	204	198	—	—	—
2·50 mol. $Co(ClO_4)_2$	219	210	204	198	—	—	—
0·50 mol. $CoCl_2$ + 5·0 mol. HCl	263	257	249	239	224	208	—
0·50 mol. $CoCl_2$ + 6·0 mol. HCl	272	266	259	252	242	216	—
0·50 mol. $CoCl_2$ + 7·5 mol. HCl	277	274	265	259	254	245	212
0·50 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. HCl	282	286	272	263	258	253	244
0·50 mol. $CoCl_2$ + 2·5 mol. $CaCl_2$	251	244	237	228	218	—	—
0·50 mol. $CoCl_2$ + 5·0 mol. $CaCl_2$	278	271	264	258	255	250	230
0·5 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. $ZnCl_2$	252	244	233	221	—	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 10·0 mol. $LiCl$	282	275	270	264	—	—	—
0·5 mol. $CoCl_2$ + 4·25 mol. $MgCl_2$	279	266	259	253	248	231	210
0·5 mol. $CoCl_2$ + 5·0 mol. $NaCl$	264	257	251	239	226	212	—

[1]) FAJANS, K., Z. Kristallogr. **66** (1928) 321. FROMHERZ, H. und MENSCHIK, W., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 1. FROMHERZ, H. und LIH, K. H., Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 321. [2]) v. KISS, Á. und GERENDÁS, M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis **4** (1934 bis 1935) 124.

steigende Ast im Ultraviolett wird stark nach langen Wellen verschoben (Tabelle 3). Die breite Bande im Sichtbaren wird erhöht und etwas nach langen Wellen verschoben. In 3·43 mol. $CoCl_2$-Lösung entstehen nach SPACU und MURGULESCU[1]) bei 610 und 680 mμ zwei

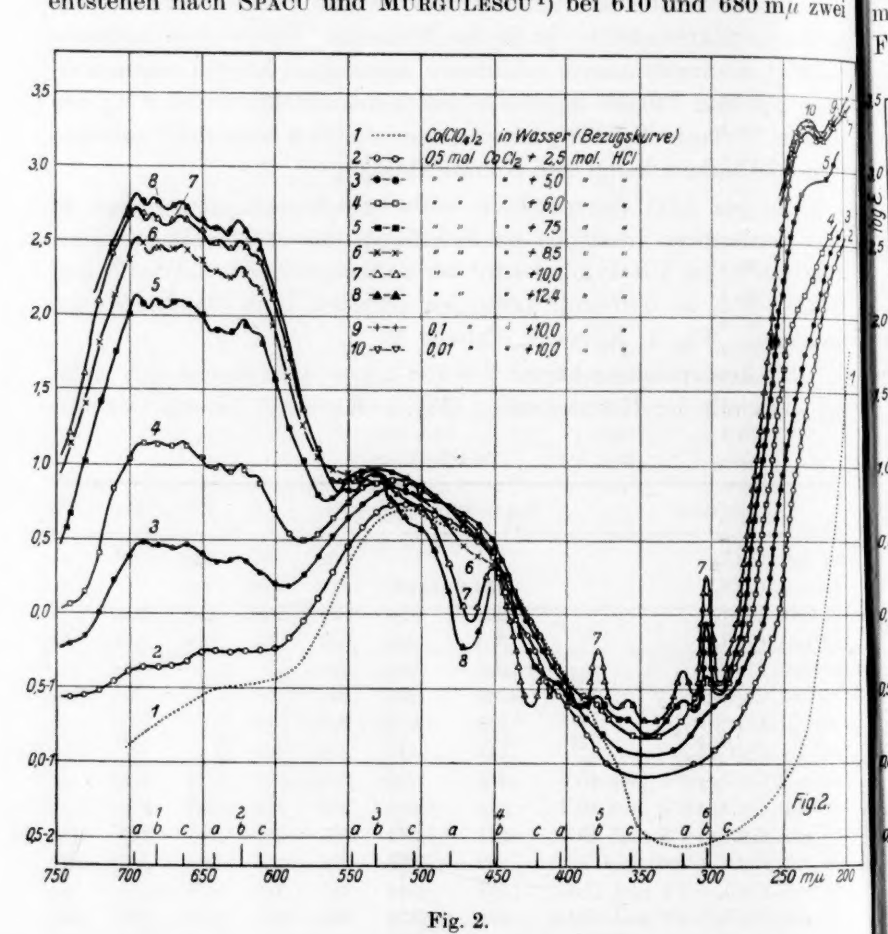


Fig. 2.

neue Banden (Fig. 1, Kurve 4a). Nach unseren Versuchsdaten (Fig. 5, Kurve 2) sind beide Banden strukturiert.

Die in verschiedenen Zeiten gelieferten und mit verschiedenen Fabrikationsnummern versehenen nickelfreien Präparate von Merck zeigten zwischen 250 und 450 mμ große Unterschiede in ihren Ab-

[1]) SPACU, G. und MURGULESCU, J. G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 62.

sorptionskurven (Fig. 1, Kurven 3, 5, 6). Alle Präparate zeigten aber in konzentrierter Salzsäure die gleiche Extinktionskurve (Fig. 2, Kurve 8).

Die Extinktionskurve von $CoCl_2$ ändert sich ziemlich verwickelt mit der HCl- bzw. $CaCl_2$-Konzentration (Fig. 2, Kurven 2 bis 8 bzw. Fig. 3, Kurven 2 bis 9).

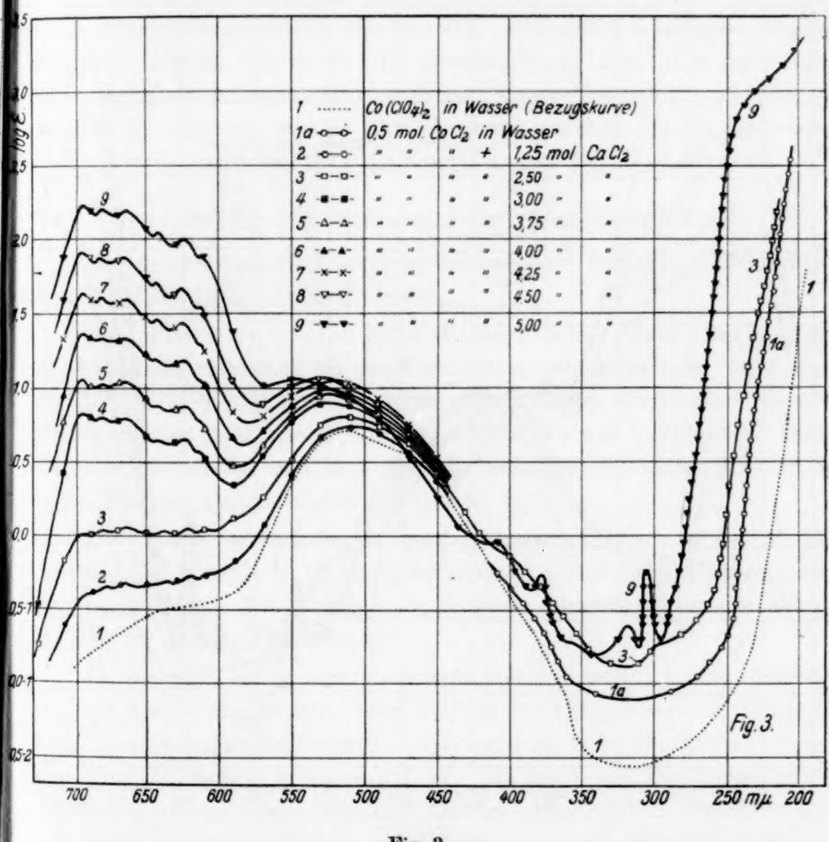


Fig. 3.

Bis etwa 5 mol. Chlorionenkonzentration wird die bei 513 mμ liegende Bande erhöht und etwas nach langen Wellen verschoben. Der aufsteigende Ast bei 200 mμ wird stark nach langen Wellen verschoben (Fig. 2, Kurven 2, 3 bzw. Fig. 3, Kurven 2, 3, Tabelle 3). In der Umgebung von 620 und 680 mμ entstehen zwei Bandentripletts (Fig. 5, Kurve 3).

Durch konzentrierte *HCl*- bzw. $CaCl_2$-Lösungen wird das Aussehen des Absorptionsspektrums vollständig geändert (Fig. 2, Kurven 4 bis 8 bzw. Fig. 3, Kurven 4 bis 9). Die breite Bande im Sichtbaren geht zurück. Gleichzeitig entstehen zwischen 300 und 550 mμ vier Bandentripletts. Die Bandentripletts bei 620 und 680 mμ wachsen

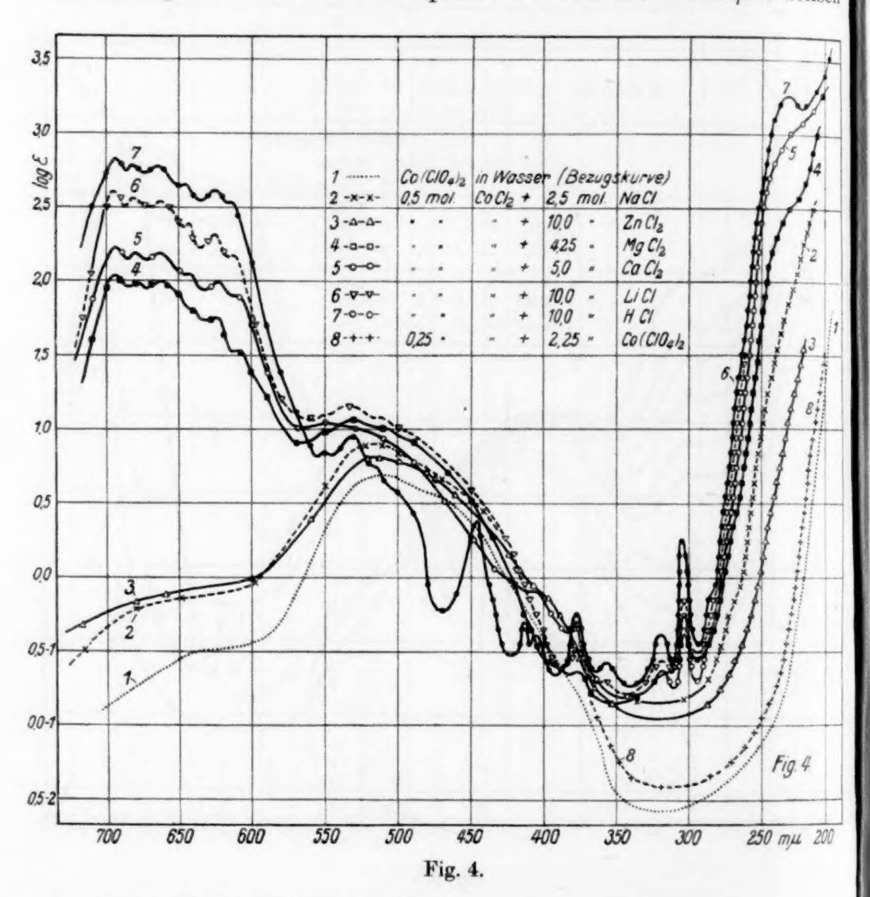


Fig. 4.

stark an. Der aufsteigende Ast im Ultraviolett wird weiter nach langen Wellen verschoben.

Der Rotverschiebung des aufsteigenden Astes in verschieden konzentrierten Chloridlösungen zeigt die Tabelle 3, in welcher die Wellenlängen bei verschiedenen log ε-Werten zusammengestellt sind.

In ganz konzentrierter (10 bis 12·5 mol.) *HCl*-Lösung gelangt das neue stark strukturierte Absorptionsspektrum zur vollen Entwicklung

(Fig. 2, Kurve 8 und Fig. 5, Kurve 4). Die Bandenmaxima und die log ε-Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Um über die Wirkung der verschiedenen Chloride ein Bild zu haben, wurde das Absorptionsspektrum von $CoCl_2$ in konzentrierten $LiCl$-, $NaCl$-, $MgCl_2$- und $ZnCl_2$-Lösungen aufgenommen. In $LiCl$-, $NaCl$- und $MgCl_2$-Lösungen (Fig. 4, Kurven 6, 2, 4) erhält man ähnliche Absorptionsspektren wie in HCl- und $CaCl_2$-Lösungen (Fig. 2, Kurve 7, Fig. 3, Kurve 8). In konzentrierter $ZnCl_2$-Lösung erhält man ein ganz anderes, strukturloses Absorptionsspektrum (Fig. 4, Kurve 3). Dies ist wieder ähnlich dem, welches die konzentrierte $CoCl_2$-Lösung aufweist (Fig. 1, Kurve 4 und Fig. 5, Kurve 2).

Zur Struktur und Entstehung der Absorptionsspektren.

Das in verdünnten Lösungen beobachtete Bezugsspektrum wird den $Co(H_2O)_6$-Ionen zugeschrieben.

Nach SIDGWICK[1]) sollte jedes Wassermolekül durch zwei gemeinsame Elektronenbahnen an das Kobaltoion gebunden sein. So stehen dem $Co(H_2O)_6$-Ionen zur Lichtabsorption neben den sieben eigenen $3d$-Elektronen noch zwölf Bindungselektronen zur Verfügung. Diese Elektronen werden von den Kobaltoionen in mehreren Schalen in einer höheren Quantenbahn gebunden.

Die Bande im Sichtbaren entsteht wahrscheinlich in der Weise, daß die koordinativen Bindungselektronen auf höhere Quantenbahn gehoben werden. Die Breite und die verwischte Struktur der Bande spricht für solche Entstehung.

Da die ClO_4-Ionen erst unterhalb 200 mμ merklich absorbieren[2]) und die starke Bande der Chlorionen in der Umgebung von 190 mμ[3]) liegt, konnte festgestellt werden, daß auch die hohe Bande bei 200 mμ den $Co(H_2O)_6$-Ionen zuzuordnen ist. Sie kann als Elektronenaffinitätsspektrum aufgefaßt werden. Die Lichtabsorption besteht wahrscheinlich in der Loslösung eines Elektrons von der $3d$-Schale der Kobaltoionen:

$$Co^{2+} = Co^{3+} + e'.$$

---

1) SIDGWICK, N. V., J. chem. Soc. London **123** (1923) 416. The elektronic theory of valency. Oxford 1927. 2) LEY, H., Z. anorg. allg. Chem. **173** (1928) 287. Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 240. 3) FRANCK, J. und SCHEIBE, G., Z. physik. Chem. **139** (1928) 22. HERZFELD, K. und WOLF, L. K., Ann. Physik **78** (1925) 36, 196. FROMHERZ, H. und MENSCHICK, W., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 1. SCHEIBE, G., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 355.

Das in konzentrierter Salzsäure beobachtete stark strukturierte Absorptionsspektrum kann den $CoCl_4$-Ionen zugeschrieben werden. Da die ε-Kurven mit wachsender Chlorionenkonzentration gegen eine Grenzlage konvergieren, weist auf die Einheitlichkeit des koordinativ gesättigten Komplexes hin. Die Schärfe der Banden spricht wieder für die Stabilität des Komplexes.

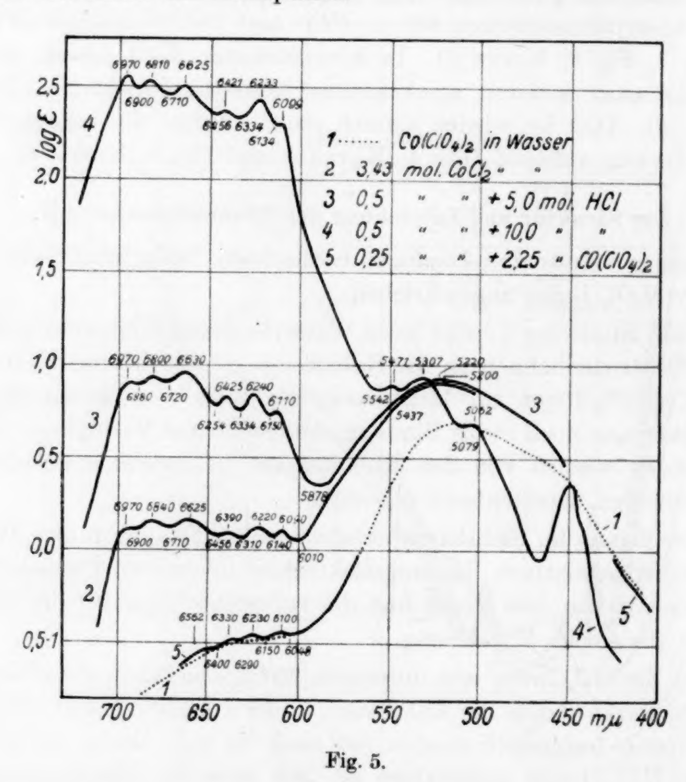


Fig. 5.

Wenn die koordinative Bindung eines Chlorions durch eine gemeinsame Elektronenbahn vermittelt wird, so hat der $CoCl_4$-Komplex neben den sieben $3d$-Elektronen noch vier Bindungselektronen zur Lichtabsorption. Die Lichtabsorption besteht wahrscheinlich in dem Übergange gewisser Cl-Bindungselektronen auf höhere Quantenbahnen. Da das Absorptionsspektrum aus sechs Bandentripletts besteht, werden die Elektronensprünge mit der Änderung der Schwingungsenergie gekoppelt. So kann es als ein Elektronen-Schwingungsspektrum aufgefaßt werden. Bei dem ersten Tripletts ist die lang-

welligste Bande die stärkste. Bei den übrigen fünf Tripletts ist die mittlere Bande die intensivste. Die Intensitätunterschiede nehmen zu nach kurzen Wellen. So ist anzunehmen, daß die Potentialunterschiede des Grund- und des angeregten Zustandes gegeneinander verschoben sind. Daß den einzelnen Tripletts, welche Elektronensprünge entsprechen, kann einstweilen nicht gesagt werden. Da solchen scharfen Banden bei den $Co(H_2O)_6$-Ionen nicht vorkommen, gehören die Tripletts zu den Quantensprüngen der Cl-Bindungselektronen. Weiterhin müssen sie von den Chlorionen geschützt vor sich gehen.

Der Abstand der einzelnen Tripletts nimmt zu nach kurzen Wellen. Die Distanz der mittleren Banden der Tripletts in Schwingungszahlen ($\nu = 1/\lambda$) folgt einer exponentiellen Funktion. Der Abstand der einzelnen Banden eines Tripletts ist angenähert konstant, nimmt aber zu mit der Schwingungszahl der Banden.

Brode[1]) hat gezeigt, daß die breite Bande im Sichtbaren in Banden aufgelöst werden können, die in ihrer Frequenz eine konstante Differenz von 12·28 Fresnel aufweisen. Für die im Ultraviolett liegenden Banden ist diese Beziehung im Sinne des Gesagten nicht mehr gültig.

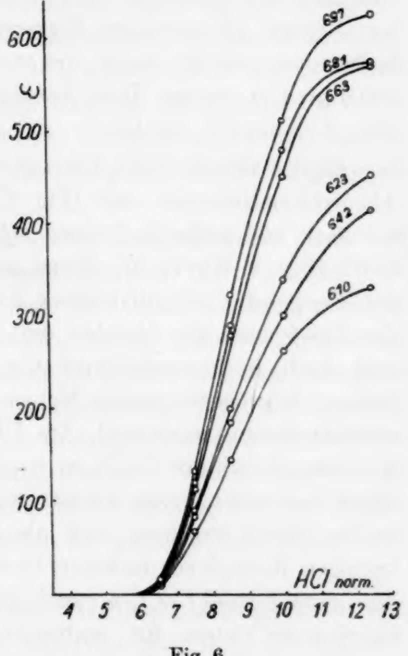


Fig. 6.

Bei wachsender Chlorionenkonzentration konnten die einzelnen Tripletts, wenn sie auch wahrscheinlich gleichzeitig erscheinen, in folgender Reihenfolge 1, 2, 6, 5, 3, 4 konstatiert werden. Die Nummerierung ist aus der Tabelle 2 zu ersehen.

Die Zunahme der ε-Werte bei den Banden der zwei ersten Tripletts zeigt die Fig. 6. Howell und Jackson[2]) haben das Absorptionsspektrum von $CoCl_2$ in verschieden konzentrierter HCl auf-

[1]) Brode, W. R., Proc. Roy. Soc. London (A) **118** (1928) 286; **120** (1928) 21.
[2]) Howell, O. R. und Jackson, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **192** (1933) 587.

genommen. Ihre Behauptung, daß zwischen 7 und 9 mol. HCl-Konzentration bei 695, 666, 626 und 610 mμ ε linear zunimmt mit der Chlorionenkonzentration, trifft angenähert zu. Die Behauptung aber, daß bei 9 mol. HCl-Konzentration bei 695 und 666 mμ ε schon seinen Grenzwert erreicht, ist fehlerhaft.

Bei der Vereinigung von zweiwertigen Schwermetallionen mit Halogenionen zu koordinativ gesättigten Komplexen (MeX_4) bleibt die Reihenfolge der spektralen Lage der Maxima der ersten Absorptionsbanden erhalten, sowohl hinsichtlich der Absorption der Schwermetallionen, als auch der Halogenionen[1]). Wenn dies auch bei dem Kobaltoion zutrifft, so ist die erste Bande des $CoCl_4$-Komplexes bei 230 mμ zu erwarten. Dies bestätigen die Versuchsdaten vollkommen (Fig. 2, Kurve 7 bis 10).

Eine 3·43 mol. $CoCl_2$-Lösung weist ein ganz anders strukturiertes Absorptionsspektrum auf (Fig. 1, Kurve 4a, Fig. 5, Kurve 2) als 0·5 mol. $CoCl_2$ gelöst in 7·5 mol. HCl (Fig. 2, Kurve 5) bzw. in 3·75 mol. $CaCl_2$ (Fig. 3, Kurve 5). Wenn auch in konzentrierter $CoCl_2$-Lösung der Komplex $CoCl_4$ in kleiner Konzentration anwesend ist, worauf das Erscheinen der Banden der Tripletts Nr. 1 und 2 hinweist, so sind doch in konzentrierter $CoCl_2$- bzw. in chloridhaltiger $CoCl_2$-Lösung in überwiegender Menge Komplexe von verschiedener Zusammensetzung anwesend. Im Überschusse der Chlorionen hat man mit dem Komplexe $CoCl_4$ zu tun. Sind keine überschüssigen Chlorionen anwesend, dann werden mehrere von diesen Komplexen sich in der Weise vereinen, daß die einzelnen Kobaltoionen des mehrkernigen Komplexes mehrere Haloidionen gemeinsam haben, so daß die Bruttoformel $CoCl_2$ herauskommt. Wir halten dies, laut spektroskopischer Daten für wahrscheinlicher als die wiederholt vorgeschlagene Formel $Co(CoCl_4)$.

In $LiCl$-, $NaCl$-, $MgCl_2$- und $CaCl_2$-Lösungen (Fig. 4, Kurven 6, 2, 4 und Fig. 3, Kurven 2 bis 9) erhält man ähnliche Extinktionskurven wie in HCl-Lösungen (Fig. 2, Kurven 2 bis 8). Man kann aber keine solche Konzentration der genannten Salze finden, bei der die gleiche Absorptionskurve auftritt wie in HCl-Lösung, ein Zeichen dafür, daß in den genannten Salzlösungen zwei Vorgänge, die Dehydratation und die Komplexbildung nebeneinander vor sich gehen, und daß diese Vorgänge zu Komplexen von verschiedener Zusammensetzung

[1]) Fromherz, H. und Walls, H. J., Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 29.

führen. Dazu kommt noch, daß die Spektren der einzelnen Komplexe von den Neutralsalzen in verschiedener Weise verändert werden.

Daß kein einfacher Zusammenhang besteht zwischen dehydratierender und komplexbildender Wirkung der zur Lösung zugesetzten Neutralsalze, geht am klarsten daraus hervor, daß in konzentrierten Lösungen der stark hydratisierten *Mg*- und *Zn*-Ionen man ganz verschiedene Spektren erhält (Fig. 4, Kurve 4 und 3). In 10 mol. $ZnCl_2$-Lösung findet man keine Struktur im Sichtbaren beim Ausregistrieren der Aufnahmen. Dies bedeutet, daß keine Spuren von $CoCl_4$ anwesend sind. Dies verschiedene Verhalten wurde in der Weise erklärt [1], daß die Zinkionen stärker komplexbildend sind als die Kobaltoionen, so daß sich das Komplex $CoCl_4$ nicht bilden kann. Dieser Erklärungsweise steht aber im Wege, daß bei $ZnCl_2$ selbst in hochkonzentrierten wäßerigen Lösungen bzw. bei großem Überschusse von Alkalihaloid kein optisch faßbares Assoziationsprodukt nachgewiesen werden konnte [2]).

Die Schnittpunkte der in verschieden konzentrierten *HCl*- und $CaCl_2$-Lösungen beobachteten Absorptionskurven bleiben nicht konstant, sondern verschieben sich mit der Chlorionenkonzentration (Fig. 2, Kurven 2 bis 8, Fig. 3, Kurven 2 bis 9). Dies wird allgemein, als ein Zeichen dafür angesehen, daß nacheinander mehrere Komplexe von verschiedener Zusammensetzung entstehen. Wie schon gezeigt wurde [3]), trifft dies in konzentrierten Lösungen von starken Elektrolyten nur dann zu, wenn die Spektren der zwei Verbindungen durch den Stark-Effekt und durch die Ionendeformation in den verschieden konzentrierten Lösungen an den Stellen der gleichen Extinktion nicht merklich geändert werden.

Spacu und Murgulescu [4]) haben das Absorptionsspektrum von 0·25 bis 3,43 mol. *CoCl*-Lösungen zwischen 420 und 700 mμ aufgenommen. Aus der Änderung der ε-Werte mit der Chlorionenkonzentration wird der Schluß gezogen, daß die Lichtabsorption durch die Komplexe $CoCl(H_2O)_5$ und $CoCl(H_2O)_4$ verursacht wird. Da wir der Beweisführung von Spacu und Murgulecu nicht ganz beistimmen können, so haben wir um die Bildung der genannten Komplexe nach-

---

[1]) Hill, R. und Howell, O. R., Philos. Mag. (6) **48** (1924) 845. [2]) Doehlemann, L. und Fromherz, H., Z. physik. Chem. (A) **172** (1934) 366. [3]) v. Kiss, Á. und Gerendás, M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis **4** (1934 bis 1935) 124, 259; **6** (1937) 119. [4]) Spacu, G. und Murgulescu, J. G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 62.

zuweisen, zu konzentrierten ($Co(ClO_4)_2$-Lösung in kleiner Konzentration $CoCl_2$ zugegeben. Es ist nämlich anzunehmen, daß bei großem Überschusse der Kobaltoionen vorwiegend die genannten Komplexe sich bilden werden.

Die mit 0·25 mol. $CoCl_2$ versetzte 2·25 mol. $Co(ClO_4)_2$-Lösung (Fig. 4, Kurve 8 und Fig. 5, Kurve 5), zeigt allgemein das gleiche Absorptionsspektrum wie die reine $Co(ClO_4)_2$-Lösung. Nur die Anfänge der Banden der Tripletts Nr. 1 und 2 konnten beim Auswerten der Photographien mit einem Zeißschen lichtelektrischen Registrierphotometer konstatiert werden (Fig. 5, Kurve 5). Dies weist darauf hin, daß der Komplex $CoCl_4$ in Spuren sich gebildet hatte. Im Ultraviolett wird der aufsteigende Ast etwas nach langen Wellen verschoben. Die Analyse der Extinktionskurve gibt kein Bandenmaximum. So konnten wir die Bildung der Komplexe $CoCl(H_2O)_5$ und $CoCl_2(H_2O)_4$ optisch nicht nachweisen.

Nach den Literaturangaben in $CoCl_2$-Lösungen sollen die folgenden Komplexe $Co(H_2O)_6$, $CoCl(H_2O)_5$, $CoCl_2(H_2O)_4$, $CoCl_3(H_2O)_3$, $CoCl_4(H_2O)_2$, $CoCl_2(H_2O)_2$, $CoCl_4$ auftreten. Die mitgeteilten Versuchsdaten bestätigen die Existenz der Komplexe $Co(H_2O)_6$ und $CoCl_4$. Um auch die übrigen Komplexe spektroskopisch nachzuweisen, sind Versuche im Gange. Nach Abschluß dieser Arbeit möchten wir auf diese Frage zurückkommen.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die materielle Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn), Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. Juni 1937.

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. XII[1]).

(Metallkomplexe.)

Von

A. Stern und **Mladen Deželić.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 37.)

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Einfluß verschiedenartiger Substituenten in den β-Stellungen eines Porphin-Metallkomplexsalzes (Porphin-*Cu*-Komplexsalz) auf dessen Lichtabsorption vor allem von deren chromophoren Charakter sowie von der Anzahl derselben abhängig ist. Es wurde weiterhin der Einfluß verschiedener Metallatome im Porphinsystem bei stets gleichbleibender Substitution auf die Lichtabsorption untersucht, und zwar beim Mesoporphyrin-IX-dimethylester. Die Absorptionsspektren der verschiedenen Metallkomplexe weisen mitunter erhebliche Unterschiede auf, woraus ersichtlich ist, daß auch die Metallatome einen größeren Einfluß auf die Lichtabsorption ausüben, der durch den Bindungszustand der betreffenden Metallatome im Porphinsystem bedingt sein dürfte (Durchdringungskomplex, normaler Komplex).

In der Natur kommen die Porphyrine häufig als Komplexsalze vor und sind als solche weit verbreitet[2]). Möglicherweise spielt bei der Synthese der Porphyrine im tierischen oder pflanzlichen Organismus die Katalyse durch Metalle eine ausschlaggebende Rolle[3]). Bei vielen biologischen Vorgängen sind derartige Porphyrin-Metallkomplexe infolge ihrer katalytischen Wirksamkeit von grundlegender Bedeutung (Häme, Hämine usw.).

Dargestellt wurden Porphyrin-Metallkomplexsalze in großer Anzahl von H. Fischer und Mitarbeitern. Die Komplexsalzbildung erfolgt dabei so, daß die beiden Iminowasserstoffatome des Porphinkernes[4]) durch das betreffende Metallatom ersetzt werden und teilweise Restvalenzbindung zwischen dem so gebundenen Metallatom und den Stickstoffatomen der Pyrroleninkerne des Porphinringes eintritt.

---

[1]) XI. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 275. [2]) So kommt z. B. Uroporphyrin als *Cu*-Komplexsalz (Turacin) in den Schwungfedern afrikanischer Helmvögel vor. Neuerdings wurden von A. Treibs Komplexsalze von Chlorophyll- und Häminderivaten in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen und Phosphoriten aufgefunden (Liebigs Ann. Chem. **509** (1934) 103; **517** (1934) 172). [3]) Helberger, J. H., Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 207. [4]) Bezüglich der Strukturformel des Porphinsystems siehe Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429, Fig. 8.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima und Minima einiger Metallkomplexe des Mesoporphyrin-IX-dimethylesters.

Nr.	Metallkomplex	I Maximum		I Minimum		II Maximum		Frequenzabstand der Banden I—II (cm^{-1})	III Maximum	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1	*VO* (Dioxan)	570	2·614	553	0·440	533	1·465	1218	500	0·234
2	*Co* (Benzol)	552	2·419	530	0·913	518	1·088	1190		
3	*CoCl* (Benzol)	549	2·154							
4	*Ni* (Dioxan)	550	3·482	530	0·636	514	1·177	1273		
5	*Cu* (Dioxan)	561	2·570	543	0·592	525	1·366	1222		
6	*Zn* (Dioxan)	570	2·012	554	0·420	534	1·807	1182		
7	*GaCl* (Benzol)	572	2·251	554	0·374	534	1·572	1244		
8	*Pd* (Dioxan)	544	4·789	522	0·478	510	1·384	1225		
9	*Ag* (Dioxan)	556	1·959	540	0·711	523	1·408	1134		
10	*InCl* (Benzol)	578	1·968	562	0·345	540	1·986	1217		
11	*SnCl$_2$* (Benzol)	578	1·825	562	0·279	540	2·139	1217		
12	*GeCl$_2$* (Benzol)	578	1·592	562	0·300	540	1·731	1217		
13	*Hg* (Dioxan)	564	1·024	449	0·950	534	1·089	995		
14	*TlCl* (Dioxan)	580	1·221	565	0·370	544	1·803	1140	508	0·222
15	*Pb* (Dioxan)	580	1·299	—	—	(531	0·350)			

Die Lichtabsorption einiger derartiger Porphyrin-Metallkomplexsalze wurde von verschiedenen Autoren bestimmt[1]). Die meisten bis jetzt untersuchten Derivate besitzen im Sichtbaren ein Absorptionsspektrum mit zwei Banden. Es sind jedoch auch solche mit drei Banden bekannt[2]). Im Ultraviolett bleibt die, auch für die freien Porphyrine in diesem Spektralbereich, charakteristische Bande erhalten. Sie ist lediglich gegenüber der Ultraviolettbande der entsprechenden freien Porphyrine erhöht und um einen geringen Betrag nach Rot verschoben. Demgegenüber ist die spektrale Veränderung im Sichtbaren, hervorgerufen durch die Metallkomplexbildung, sehr groß, da hier normalerweise drei Banden des fünfbandigen Spektrums der freien Porphyrine verschwinden.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Lichtabsorption der Porphyrine haben wir bereits früher die Absorption einiger Porphyrin-Kupfersalze untersucht, um die Frage zu klären, wie weit dieselbe, ausgehend von der Absorption des Porphin-Kupfersalzes, durch verschiedenartige Substitution in den β-Stellungen des Porphin-Kupferkomplexes verändert wird[3]). Es zeigte sich, daß sämtliche Porphyrin-Kupfersalze im Sichtbaren zwei Banden besitzen. Ihre Intensität ändert sich jedoch mit zunehmender Substitution im Porphin-Kupferkomplex. Das Porphin-Kupfersalz selbst und die Kupfersalze der disubstituierten Porphyrine haben Absorptionsspektren, bei denen die weiter im Rot gelegene Bande I niedriger ist als Bande II. Wir haben diesen Absorptionstyp als *Cu*-Salztyp I bezeichnet. Bereits bei Tetrasubstitution ändert sich die Intensitätsverteilung, Bande I ist dann höher als Bande II. Den Typ dieser Absorptionskurven bezeichnen wir als *Cu*-Salztyp II. Diesen Typ zeigen ebenfalls alle Absorptionsspektren der substituierten Porphyrine, solange sie nur solche Seitengruppen enthalten, welche keinen besonderen chromophoren Einfluß auf die Lichtabsorption ausüben[4]). Die Lage der beiden Bandenmaxima der Absorptionsspektren der Porphyrin-Kupfersalze rückt mit zunehmender Substitution nach Rot. Ihre molaren Extinktionen nehmen mit der Anzahl der Substituenten zu. Besonders hervorzuheben ist, daß der Frequenzabstand der beiden Bandenmaxima bei allen Porphyrin-

---

[1]) Siehe u. a. HAUROWITZ, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1795. [2]) VII. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167, Tabelle 1, Nr. 101. [3]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 56. [4]) Derartige Seitengruppen sind z. B.: CH_3-, C_2H_5-, $CH_2CH_2COOCH_3$-, Bernsteinsäure-, Methylmalonsäuregruppen und andere.

Kupfersalzspektren nahezu der gleiche ist, solange die Porphyrin-Kupfersalze nur die erwähnten Substituenten aufweisen. Der Frequenzabstand liegt zwischen 1173 und 1212 cm^{-1}.

Einführen einer chromophoren Gruppe z. B. einer Carbäthoxygruppe ins Porphin-Kupfersalz ändert den Typ der Absorptionsspektren bei Oktasubstitution nicht, sie haben wie alle oktasubstituierten Porphyrin-Kupfersalze *Cu*-Salztyp II. Die Bandenmaxima der beiden Banden werden indessen durch den Einfluß einer solchen chromophoren Gruppe sehr stark nach Rot verschoben und ihr Frequenzabstand ändert sich wesentlich. (Bei Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester-Kupfersalz beträgt er 1425 cm^{-1}.) Es ergibt sich daraus, daß man aus der Größe des Frequenzabstandes der beiden Bandenmaxima der Absorptionsspektren der Porphyrin-Kupfersalze auf die An- oder Abwesenheit derartiger chromophorer Gruppen schließen kann.

Es war weiterhin von Interesse festzustellen, wie groß der Einfluß verschiedener Metallatome im Porphinsystem bei stets gleichbleibender Substitution auf die Lichtabsorption ist. Wir haben daher die Absorptionsspektren mehrerer Metallkomplexsalze des Mesoporphyrin-IX-dimethylesters im Sichtbaren bestimmt. Die Messungen wurden in Dioxanlösung und bei einigen gegenüber diesem Lösungsmittel empfindlichen Körpern in Benzollösung ausgeführt. Es ist zu bemerken, daß der Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel auf die Lichtabsorption hier im allgemeinen ebenso wie bei den freien Porphyrinen nur sehr gering oder teilweise überhaupt nicht vorhanden ist, so daß die in diesen beiden Lösungsmitteln gemessenen Spektren ohne weiteres miteinander verglichen werden können. Die zur Messung verwendeten Körper waren vollkommen rein[1]).

Betrachtet man die Absorptionsspektren der Komplexsalze des Mesoporphyrin-IX-dimethylesters, deren Metallatome zweiwertig sind, so zeigt sich, daß trotz der weitgehenden Ähnlichkeit im Typ der Spektren hinsichtlich der Höhe der Bandenmaxima und ihrer Intensitätsverteilung bemerkenswerte Unterschiede bestehen, die allein durch den Einfluß des Metallatoms auf die Lichtabsorption bedingt sind. Die Spektren haben im Sichtbaren zwei Banden, die weiter im

[1]) Sämtliche hier gemessenen Substanzen hat uns Herr Dozent Dr. A. Treibs freundlicherweise überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle herzlichst danken. A. Treibs wird demnächst über die chemischen Eigenschaften und die Darstellung der Präparate a. a. O. ausführlich berichten.

Rot gelegene (Bande I) ist höher als Bande II (ausgenommen *Hg*-Komplexsalz). Die Lage der Bandenmaxima der verschiedenen Komplexsalze mit zweiwertigen Ionen ist verschieden und vom Metallatom abhängig. Die Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des *Pd*-Komplexsalzes liegen von den bis jetzt untersuchten Derivaten am weitesten im Blau und werden bei den Komplexsalzen des *Ni, Co, Ag, Cu, Hg, Zn* und *Pb* in angegebener Reihenfolge immer weiter nach Rot verschoben (Fig. 1). Das Verhältnis der Intensitäten der Bande I zur Bande II bleibt nicht gleich und ist bei jedem der untersuchten Metallkomplexsalze des Mesoporphyrins verschieden. Besonders hervorzuheben ist die beträchtliche Höhe der Bande I des Absorptionsspektrums des *Pd*-Komplexsalzes.

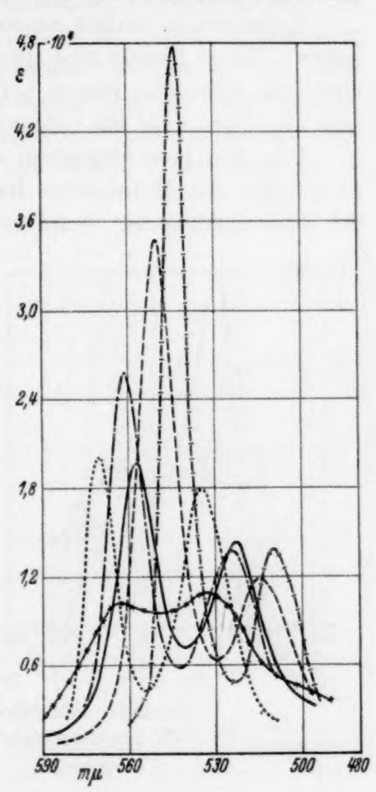


Fig. 1.

——— *Ag*-Salz
– – – – *Ni*- „
– · – · – *Cu*- „
· · · · · · *Zn*- „
–ı–ı–ı *Pd*- „
×——× *Hg*- „

des Mesoporphyrin-IX-dimethylesters in Dioxan.

Der Frequenzabstand der beiden Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des *Cu*-Komplexsalzes beträgt 1222 cm^{-1} in voller Übereinstimmung mit unserer Feststellung, daß der Frequenzabstand dieser beiden Bandenmaxima in den Absorptionsspektren sämtlicher gewöhnlicher Porphyrin-Kupferkomplexsalze unabhängig von der Art der Substitution im Porphinsystem nahezu gleich ist. Weiterhin zeigt sich, daß auch die Frequenzabstände der Bandenmaxima der Spektren der *Pd*-, *Co*- und *Zn*-Komplexsalze des Mesoporphyrins ganz ähnlich denen der *Cu*-Komplexsalze sind (zwischen 1182 und 1225 cm^{-1}), während diejenigen der Bandenmaxima des *Ni*-Komplexsalzes (1273 cm^{-1}), des *Ag*-Komplexsalzes (1134 cm^{-1}) und vor allem des *Hg*-Komplexsalzes (995 cm^{-1}) dagegen herausfallen. Das Spektrum des *Hg*-Komplexsalzes zeigt gegenüber

allen bis jetzt untersuchten Komplexen mit zweiwertigen Ionen eine andere Intensitätsverteilung der Banden. Bande II ist hier, wenn auch nur wenig, höher als Bande I. Beide Banden sind extrem nieder.

Vollkommen anders geartet ist das Spektrum des *Pb*-Komplexsalzes. Dieses besitzt eine gut ausgeprägte Bande bei etwa 580 mμ, eine sehr schwache Bande bei 531 mμ und eine Endabsorption, die sich ab 470 mμ bis ins Ultraviolett erstreckt[1]).

Von den Komplexsalzen des Mesoporphyrin-IX-dimethylesters, in welchen das Metallatom dreiwertig ist, ist das *CoCl*-Komplexsalz am interessantesten. Während das zweiwertige *Co*-Komplexsalz in Benzollösung ein Spektrum mit zwei Banden besitzt, deren Intensitätsverteilung als normal zu bezeichnen ist, zeigt das Absorptionsspektrum des *CoCl*-Komplexsalzes in Benzollösung nur e i n e breite Bande (Fig. 2). Das Maximum dieser Bande ist gegenüber dem des Absorptionsspektrums des *Co*-Komplexsalzes nach Blau verschoben. Der hier zwischen den Absorptionsspektren des zweiwertigen und dreiwertigen Komplexsalzes zu bemerkende Unterschied ist jedoch nur durch den Einfluß des Lösungsmittels (Benzol) bedingt, denn in Dioxanlösung besitzen die Spektren dieser beiden Komplexsalze zwei Banden und die Lage ihrer Maxima ist praktisch gleich. Die Bandenmaxima sind lediglich etwas nach Rot verschoben gegenüber denen in Benzollösung. Es ist also festzustellen, daß beim Übergang vom zweiwertigen in den dreiwertigen Zustand hier beim *Co*-Komplexsalz praktisch kein Einfluß auf die Lichtabsorption zu bemerken ist. Groß ist jedoch der Einfluß des Lösungsmittels.

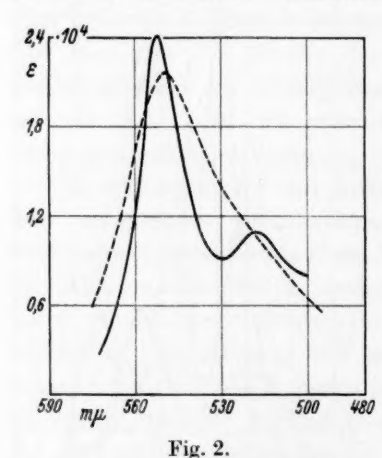


Fig. 2.

—— *Co*-Salz, - - - - *CoCl*- „ { des Mesoporphyrin-IX-dimethylesters in Benzol.

Ein derartiger Lösungsmitteleinfluß auf die Absorption ist bei den ebenfalls dreiwertigen *TlCl*-, *InCl*- und *GaCl*-Komplexsalzen nicht zu bemerken. Die Absorptionsspektren dieser Komplexe des Mesoporphyrins haben zwei Banden, deren Lage durch verschiedene

1) Dieses *Pb*-Komplexsalz ist sehr lichtempfindlich, im Gegensatz zu den anderen hier beschriebenen Komplexen.

Lösungsmittel nur geringfügig verändert wird, in gleicher Weise wie bei den zweiwertigen Komplexsalzen. Der große Einfluß des Lösungsmittels bleibt also auf das *CoCl*-Komplexsalz beschränkt und ist nicht durch die Anwesenheit des *Cl*-Atoms in diesen dreiwertigen Komplexsalzen hervorgerufen, wie vermutet werden könnte. Das Absorptionsspektrum des *TlCl*-Komplexsalzes zeigt im Gegensatz zu den hier erwähnten dreiwertigen Komplexen drei Bandenmaxima. Die Intensitätsverteilung ist so, daß die Bande I niedriger ist als Bande II (Fig. 3). Auch beim Spektrum des *InCl*-Komplexsalzes ist die Bande I niedriger als Bande II, während im Absorptionsspektrum des *GaCl*- und *CoCl*-Komplexsalzes (dieses in Dioxan) Bande I höher ist als Bande II (Fig. 3).

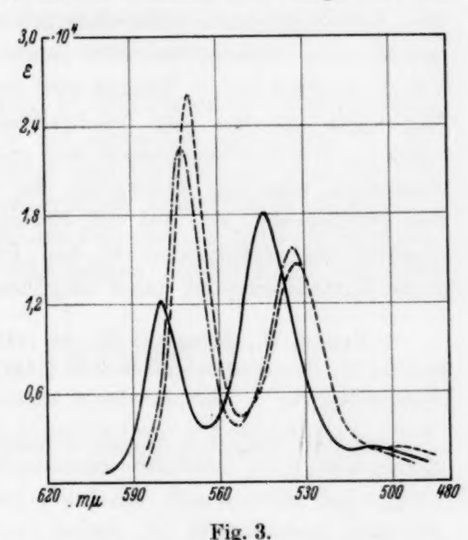


Fig. 3.

——— *TlCl*-Salz | des Mesoporphyrin-IX-di-
- - - - *VO*- „ | methylesters in Dioxan.
- · - · - *GaCl*-Salz in Benzol.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Bandenmaxima der Spektren des dreiwertigen *InCl*-Komplexes und die der vierwertigen $SnCl_2$- und $GeCl_2$-Komplexsalze an gleicher Stelle liegen und sich nur in ihrer Höhe unterscheiden. Das vierwertige *VO*-Komplexsalz des Mesoporphyrins besitzt ein Absorptionsspektrum mit drei Banden (Fig. 3), unterscheidet sich jedoch sonst in seinem Typ nicht von den Spektren der dreiwertigen und zweiwertigen Komplexsalze.

Es zeigen sich also bei Betrachtung der Absorptionsspektren der verschiedenen Porphyrin-Metallkomplexe mitunter erhebliche Unterschiede. Der Einfluß verschiedener Substituenten in den *β*-Stellungen eines Porphin-Metallkomplexes auf die Lichtabsorption ist von der Anzahl der Substituenten und vor allem von dem Charakter derselben abhängig. Aber auch das Metallatom selbst beeinflußt die Absorption erheblich, wie aus dem Vergleich der Absorptionsspektren der verschiedenen Metallkomplexe des Mesoporphyrins hervorgeht.

Wie erwähnt erfolgt die Komplexbildung so, daß die beiden Iminowasserstoffatome des Porphyrins durch das betreffende Metallatom ersetzt werden und weiterhin irgendwie geartete „Restvalenzbildung" zwischen dem Metallatom und den Stickstoffatomen der Pyrroleninkerne des Porphinringes besteht. Nach W. Klemm[1]) ist das *Ni*-Salz des Mesoporphyrins diamagnetisch, es kann daher kein salzartig gebundenes Ni^{2+}-Ion vorhanden sein, und es handelt sich demnach bei diesem Komplexsalz um einen Durchdringungskomplex, während bei den *FeCl*-Komplexen wahrscheinlich normale Komplexe vorliegen[2]), gemäß dem bestehenden den Ionen entsprechenden Magnetismus. Von L. Klemm und A. Treibs wird demnächst über die magnetischen Messungen an den hier beschriebenen Metallkomplexen berichtet werden. Wir werden deshalb erst später in Verbindung mit Untersuchungen über die Absorption der wichtigsten *Fe*- und *Mg*-Salze der Porphyrine usw. auf die Beziehung zwischen dem Bindungszustand der Metallatome in den Porphyrin-Metallkomplexen und deren Lichtabsorption näher eingehen.

[1]) Klemm, W., Z. angew. Ch. **48** (1935) 621. [2]) Haurowitz, F. und Kittel, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1046. Kuhn, R., Z. angew. Ch. **46** (1933) 478.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bemerkungen zu der Arbeit von W. Brenschede „Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen“.

Von

W. Hückel.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität und Techn. Hochschule Breslau.)

(Eingegangen am 4. 8. 37.)

Es wird gezeigt, daß Brenschede in seiner Arbeit einige Ausführungen des Verfassers in der Abhandlung zur Theorie der sterischen Hinderung mißverstanden hat.

Kürzlich veröffentlichte Herr W. Brenschede[1]) Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Zur Theorie der sterischen Hinderung“[2]). Mir scheint, daß in dieser Arbeit einige Mißverständnisse obwalten, die ich mit den nachstehenden Ausführungen beseitigen möchte.

In meiner Arbeit hatte ich für den Fall, daß die Aktionskonstanten temperaturabhängig sind, den allgemeinen Ausdruck für die Aktivierungsenergie hergeleitet:

$$q = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} + R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot$$

Herr Brenschede ersetzt in diesem Ausdruck das $+$-Zeichen durch ein $-$-Zeichen und bemerkt dazu, daß bei mir offensichtlich ein Versehen vorliegt. Die von mir angegebene Gleichung wäre nach seiner Ansicht richtig, wenn unter dem q auf der linken Seite das experimentell gefundene verstanden sein sollte. In Wirklichkeit habe ich tatsächlich unter diesem q das experimentell gefundene verstanden, wie eindeutig aus dem die Formel erläuternden Satz hervorgeht:

„Diesen Ausdruck berechnet man in Wirklichkeit aus den experimentellen Daten, während man nur das 1. Glied zu berechnen glaubt.“

Das experimentell gefundene q ist selbstverständlich das q, das man aus den experimentellen Daten berechnet; es liegt also kein Versehen meinerseits vor.

Man berechnet also nicht, wie Brenschede behauptet, in Wirklichkeit nur den Ausdruck

$$q' = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2},$$

sondern einen Ausdruck, in dem noch das Verhältnis α_1/α_2 darin steckt. Im allgemeinen kann man demnach bei einer Tem-

[1]) Brenschede, W., Z. physik. Chem. **179** (1937) 457. [2]) Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 113.

peraturabhängigkeit von a q und a nicht getrennt aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Wenn man eine solche Berechnung ohne Berücksichtigung des Verhältnisses α_1/α_2 durchführt, so erhält man natürlich auch Zahlenwerte, die aber nur dann die theoretische Bedeutung einer reinen Aktivierungsenergie haben, wenn $\alpha_1 = \alpha_2$ ist.

Auch wenn $\alpha_1 \neq \alpha_2$ ist, kann man bei der üblichen Berechnungsweise unter Zugrundelegung der ARRHENIUSschen Gleichung Temperaturunabhängigkeit für die errechneten Zahlenwerte finden. Das ist der Fall, wenn man, wie ich es getan habe — und wie auch BRENSCHEDE zeigt — ein vorgelagertes Gleichgewicht annimmt. Ob etwas derartiges statt hat, kann man aus der Messung an einer Verbindung natürlich nicht erschließen, sondern nur auf Grund von Vergleichen mit Messungen an analog gebauten Verbindungen vermuten. Ich habe nirgends behauptet, daß man dann aus den Messungen etwas anderes berechnen könne, als die von BRENSCHEDE mit α_0 und $q+x$ gekennzeichneten Größen. Das x, welches ich bei der Durchrechnung einiger Beispiele mit 1300 bis 2500 cal eingesetzt habe, ist aus dem Vergleich mit den Werten für sterisch nicht behinderte Reaktionen entnommen. Das Rechenergebnis, nach dem man in solchem Falle durch Einsetzen der experimentell gefundenen Werte Temperaturunabhängigkeit der Zahlenwerte findet, darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß diese nicht die ihnen zugeschriebenen einfachen theoretischen Bedeutungen besitzen. Wenn man ganz allgemein bei experimentell gegebenem k in die ARRHENIUSsche Gleichung den Wert

$$q = R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{k_1}{k_2} + R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

$$(T_1 > T_2,\ k_1 > k_2,\ \alpha_1 > \alpha_2)$$

einsetzt (nicht — wie BRENSCHEDE meint —

$$q' = R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{k_1}{k_2}),$$

so fällt, ganz wie ich früher (a. a. O., S. 118) ausgeführt habe, die Aktionskonstante (α_0 nach BRENSCHEDE) größer aus, als wenn das 2. Glied fehlt, d. h. $\alpha_1 = \alpha_2$ ist. Es ist also kein Trugschluß, daß bei einer Zunahme der Aktionskonstanten mit der Temperatur die unter der Voraussetzung der Temperaturunabhängigkeit von α vorgenommenen Rechnungen mit der ARRHENIUSschen Gleichung ein „zu großes“ α vortäuschen, wenn α mit der Temperatur zunimmt.

Bestimmung des Entladungsortes beim elektrochemischen Austausch ohne Lokalelementwirkung. Vergleich von Platinoberflächen verschiedener Herkunft hinsichtlich ihrer Aktivität für Wasserstoff und für die H_2O_2-Katalyse.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 37.)

Bei zwei verschieden aktiven Platinoberflächen werden einerseits die bei Wasserstoffbeladung elektrochemisch abgeschiedenen Metallmengen, andererseits das tatsächliche Verhältnis der beiden aktiven Oberflächen mittels H_2O_2-Katalyse bestimmt. Aus der auf beiden Wegen gefundenen Gleichheit des Verhältnisses der beiden aktiven Flächen läßt sich schließen, daß der elektrochemische Austausch ohne Wirkung von Lokalelementen an Ort und Stelle erfolgt.

Bei der elektrochemischen Abscheidung ohne Zuführung von elektrischem Strom geht das unedlere Metall als Ion in Lösung und dafür werden edlere Ionen als Metall abgeschieden. Dabei sind zwei Arten der Abscheidung zu unterscheiden. Bei der ersten Art erfolgt die Abscheidung des edleren Metalls durch Elektrolyse infolge Lokalelementwirkung. Dabei fließen die durch Auflösung der unedleren Metallatome frei werdenden Ladungen an die Stellen geringerer Ladung, nämlich an die Stellen von bereits abgeschiedenen edleren Atomen, ab und bewerkstelligen dann an diesen Stellen die Entladung der edleren Ionen. Die zweite Art der Abscheidung besteht in dem einfachen Austausch der unedleren Metallatome und der edleren Ionen, der zu einer einatomaren Bedeckungsschicht von edleren Atomen führt. Hinsichtlich des Entladungsortes bei dieser zweiten Abscheidungsart wurde angenommen[1]), daß die Entladung der edleren Ionen genau an den Stellen erfolgt, an denen infolge Auflösung von unedleren Metallatomen durch das Zurückbleiben der dadurch frei gewordenen Elektronen eine überschüssige Ladung entstanden ist. Zum Unterschied von diesem direkten Austausch an Ort und Stelle ist aber auch an die Möglichkeit zu denken, daß die über-

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 231; (A) **178** (1936) 15.

schüssigen Ladungen und damit die zurückbleibenden Elektronen sich ganz oder teilweise von dem Ort, an dem sie frei geworden waren, bereits mehr oder weniger weit entfernt haben, bevor sie sich wieder mit edleren Ionen vereinigen, also an einer anderen Stelle die Entladung der edleren Ionen bewirken.

Welche von den beiden besprochenen Möglichkeiten den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, läßt sich durch die elektrochemische Abscheidung von edleren Ionen auf unedleren Metallen nicht entscheiden. Denn wegen der besonderen Eigenschaften der abgeschiedenen ersten Schicht von edleren Atomen[1]) muß es bei der zweiten Art der Abscheidung immer zu einer einatomaren Bedeckung der Oberfläche des unedleren Metalls mit edleren Atomen kommen, unabhängig davon, welche der beiden Möglichkeiten hinsichtlich des Entladungsortes den tatsächlichen Vorgang wiedergibt. Die Richtigkeit der durchgeführten Bestimmungen der absoluten Oberfläche von Metallen[2]) wird also von dieser Frage nicht berührt.

Anders jedoch ist die Sachlage für die absolute Bestimmung der aktiven Fläche von Edelmetallen. Die für Wasserstoff aktive Fläche einer Platinoberfläche läßt sich nach einer früheren Veröffentlichung auf Grund folgender Umstände absolut bestimmen.

An den aktiven Stellen der Platinoberfläche wird Wasserstoff elektromotorisch wirksam und dadurch der elektrochemische Austausch ermöglicht. Es befinden sich also an den aktiven Stellen H-Atome adsorbiert, die sich im kinetischen Austausch mit den in der Lösung befindlichen H^+-Ionen befinden. H-Atome gehen unter Zurücklassung von Elektronen als H^+-Ionen in Lösung und dafür werden H^+-Ionen durch Vereinigung mit diesen Elektronen entladen und als H-Atome wieder an dem aktiven Platin adsorbiert. Sind neben den Wasserstoffionen auch noch Metallkationen in Lösung, die gegenüber dem Wasserstoff elektropositiver (edler) sind, so werden neben den H^+-Ionen in bevorzugter Weise diese edleren Kationen entladen. Auch dabei können wieder die oben geschilderten zwei Möglichkeiten hinsichtlich der Art der Abscheidung des edleren Metalls auftreten. In dem einen Fall kommt es zur Abscheidung von mehr oder minder großen sichtbaren Mengen von edlerem Metall infolge Elektrolyse durch die dabei auftretenden Lokalelemente, nämlich dann, wenn die Geschwindigkeit dieser Abscheidung größer

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 26. [2]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1936) 215.

ist als die Geschwindigkeit der Rücklösung dieses edleren Metalls in dem vorliegenden Lösungsmittel. Ist dagegen die Geschwindigkeit der Abscheidung durch die Lokalelemente kleiner als die Rücklösungsgeschwindigkeit, so erfolgt nur ein einfacher elektrochemischer Austausch der *H*-Atome mit den edleren Kationen, und zwar kommt es dabei bei genügender Ausgangsmenge in Lösung zu einer Bedeckung der aktiven Fläche mit edleren Atomen in einatomarer Schicht.

Die maximale Bedeckung einer Platinoberfläche, die durch Vorbehandlung mit Schmirgelpapier Nr. 00000 gebildet wurde, entsprach bei dem am genauesten untersuchten System — Abscheidung von Wismut auf wasserstoffbeladenem Platin in 12%iger *HCl* — bei einer ausgemessenen Fläche von 1 cm², der in diesem Falle eine absolute Oberfläche von 2·526 cm² entspricht, einer absoluten aktiven Fläche von 2·179 cm², d. i. somit 86·26% der wirklichen absoluten Oberfläche[1]).

Es ist klar, daß die auf diese Weise durchgeführte Bestimmung der absoluten aktiven Fläche nur dann reell ist, wenn von den beiden oben besprochenen Möglichkeiten hinsichtlich des Ortes der Entladung nur die erste den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Wie schon früher[2]) festgestellt wurde, ist bei gleichen absoluten Oberflächen die maximal abscheidbare Wismutmenge y_0 beim polierten Platin bedeutend kleiner als beim geschmirgelten Platin. Diese Tatsache ist bereits dafür beweisend, daß die bei der Bildung von *H*-Ionen aus *H*-Atomen zurückbleibenden Elektronen sich von der Stelle ihres Ursprungs, den aktiven Stellen, wenn überhaupt, dann nur beschränkt weit entfernen können, bevor sie sich mit den edleren Kationen vereinigen.

In dieser Arbeit wird nun ein Weg angegeben, der eine Entscheidung in der Frage des Entladungsortes bringen dürfte. Der Gedankengang ist dabei folgender. Die aktiven Stellen werden auf der Metalloberfläche nicht in gleichen Abständen voneinander, sondern nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unregelmäßig verstreut sein. Können nun die bei der Bildung von *H*-Ionen aus *H*-Atomen zurückbleibenden Elektronen, bevor sie sich mit den edleren Kationen vereinigen, sich von den aktiven Stellen mehr oder weniger weit entfernen, so können wir uns Belegungsscheiben, deren Mittelpunkte die aktiven Stellen bilden, vorstellen, deren Radius der

[1]) Erbacher, O., loc. cit., S. 235. [2]) Erbacher, O., loc. cit., S. 237.

Wanderungsstrecke der Elektronen entspricht. Je größer nun diese Wanderungsstrecke der Elektronen bzw. die Zahl der aktiven Stellen für die Flächeneinheit ist, um so mehr werden die Belegungsscheiben ineinander übergreifen. Wir haben eingangs gesehen, daß beim geglühten und hernach geschmirgelten Platin 86·3 % der absoluten Oberfläche mit Wismutatomen bedeckt wurden. Bei einem derartig hohen Hundertsatz der Bedeckung greifen die obigen Belegungsscheiben bereits erheblich ineinander über. Wenn wir den für die Überdeckung ungünstigsten Fall annehmen, nämlich daß die Wanderungsstrecke der Elektronen nur einen Atomdurchmesser beträgt, so würde z. B. bei zwei absolut gleich großen Platinoberflächen, von denen die eine wie oben zu 87·6 % und die andere genau die Hälfte davon, also zu 43·15 % aktiv sein soll, die elektrochemische Abscheidung für die kleinere aktive Fläche einen Wert ergeben, der nicht 50 %, sondern 60 % der größeren aktiven Fläche betragen würde. Der für die kleinere aktive Fläche gefundene Bruchteil der größeren aktiven Fläche wäre somit bei dem für die Überdeckung ungünstigsten Fall bereits um 20 % zu hoch.

Bestimmt man also bei zwei verschieden aktiven Platinoberflächen einerseits die bei Wasserstoffbeladung elektrochemisch abgeschiedenen Metallmengen, andererseits das tatsächliche Verhältnis der beiden absoluten aktiven Flächen, was durch einen Vergleich ihrer katalytischen Wirksamkeit unter einwandfreien Bedingungen möglich ist, so läßt sich aus den beiden Bestimmungen die Frage hinsichtlich des Entladungsortes beim elektrochemischen Austausch ohne Lokalelementwirkung entscheiden.

Vorbehandlung der Platinbleche vor der elektrochemischen Abscheidung bzw. der Katalyse.

Während bei den früheren[1]) elektrochemischen Abscheidungen auf wasserstoffbeladenem Platin ausschließlich „technisch reine" Platinbleche zur Verwendung kamen, sind die Abscheidungen und Katalysen dieser Arbeit sowohl mit „technisch reinen" als auch „chemisch reinen" Platinblechen durchgeführt worden. In allen genannten Fällen wurden stets noch unbenützte (harte) blanke Bleche, wie sie von der Firma W. C. Heraeus G.m.b.H., Hanau, durch Walzen hergestellt und geliefert werden, unter Vermeidung jeglichen Berührens mit der Hand ausgestanzt und kurz vor der Abscheidung bzw. der

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 202 ff. und 232 ff.

Katalyse ausgeglüht, indem sie etwa 7 Sekunden in die nichtleuchtende Flamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners gehalten wurden. Wie durch ein Thermoelement festgestellt wurde, wurde das Blech dabei auf etwa 960° C gehalten.

Bei allen bisher (einschließlich dieser Arbeit) durchgeführten Abscheidungen bzw. Katalysen „an poliertem Platin" handelt es sich somit um durch Walzen polierte, kurz vorher in Luft ausgeglühte und dadurch weich gemachte Platinbleche; bei den Versuchen „an geschmirgeltem Platin" wurde die Oberfläche der vorher genau so behandelten Bleche noch zusätzlich durch 15maliges Behandeln mit stets erneuertem entsprechendem Schmirgelpapier aufgerauht.

Vergleich der aktiven Fläche von geschmirgeltem und von poliertem Platin.

Im Gegensatz zum geschmirgelten Platin muß man beim polierten Platin wegen der Art der Herstellung von Fall zu Fall mit einer gewissen Schwankung in der Größe der aktiven Fläche rechnen, worauf die orientierenden Abscheidungen von Wismut[1]) bereits hingewiesen haben. Aus diesem Grunde ist es zur Erzielung eines brauchbaren Vergleichswertes notwendig, die Größe der aktiven Fläche von poliertem Platin durch Gewinnung eines Mittelwertes aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen sowohl durch elektrochemischen Austausch als auch durch Katalyse sicherzustellen.

Vergleich durch Abscheidung von Wismut auf Platin in 12 % iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20° C.

1. Aktive Fläche des Platins nach Behandeln mit feinem Schmirgelpapier. Schon früher wurde auf einem technisch reinen Platinblech (A, siehe unten) bei einer ausgemessenen Fläche von 1˙377 cm² durch Behandeln mit Schmirgelpapier Nr. 00000 eine aktive Fläche erzielt, auf der, wie im Mittel aus drei Versuchen gefunden wurde, $4{\cdot}31 \cdot 10^{-6}$ mMol Wismut maximal abscheidbar waren[2]) Zur Kontrolle wurde noch eine Abscheidung auf einem chemisch reinen Platinblech (C, siehe unten) durchgeführt, wobei $3{\cdot}54 \cdot 10^{-4}$ mMol Wismut in Lösung blieben und $4{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$ mMol Wismut elektrochemisch abgeschieden wurden. Für die maximal abscheidbare Wismutmenge (y_0) erhält man somit unter Einschluß des letzten

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 236. [2]) Erbacher, O., loc. cit., S. 203 und 232.

Wertes im Mittel $4{\cdot}37 \cdot 10^{-6}$ mMol Wismut, die einer absoluten Fläche von $3{\cdot}038$ cm² entsprechen. Ein Platinblech, das mit Schmirgelpapier Nr. 00000 behandelt wurde, besitzt demnach bei einer ausgemessenen Fläche von $1{\cdot}00$ cm² eine absolute aktive Oberfläche von $2{\cdot}206$ cm², d. i. $87{\cdot}3$ % der in diesem Fall vorliegenden absoluten Oberfläche von $2{\cdot}526$ cm² [1]).

2. Aktive Fläche des polierten Platins. Zur Feststellung der absoluten aktiven Fläche von poliertem Platin ist es wie beim geschmirgelten Platin notwendig, die maximal abscheidbare Wismutmenge (y_0) festzustellen. Diese ergibt sich wieder in eindeutiger Weise aus einer Abscheidungskurve entsprechend dem jeweiligen Gleichgewicht der Abscheidung nach der Gleichung: $x \cdot (y_0 - y) = k \cdot y$, wobei x die in Lösung gebliebene Menge, y die abgeschiedene Menge und y_0 die maximal abscheidbare Menge der Wismutionen in Millimol bedeutet. $y_0 - y$ entspricht demnach der jeweils noch freien aktiven Fläche. k ist eine Konstante. Die jeweils abgeschiedene Wismutmenge ist demnach $y = x \cdot y_0/(k+x)$.

Die Durchführung der Abscheidungen erfolgte wie früher [2]). Das nach oben vorbehandelte Platinblech wurde zur weiteren Vorbehandlung in $1{\cdot}5$ cm³ 12 %iger HCl unter Wasserstoff-Durchperlen gedreht, gleichzeitig wurde in $1{\cdot}5$ cm³ 12 %iger HCl, worin eine gewisse Wismutmenge gelöst war, unter einer Glashaube Wasserstoff eingeleitet. Nach einer gewissen Zeit wurde das Platinblech in letztere Lösung gegeben und darin weiter gedreht. Nach erfolgter Abscheidung wurde das Platinblech im Wasserstoffstrom aus der Lösung genommen. Es wurde nicht gewaschen, sondern die anhaftende Lösung, deren Menge zu $0{\cdot}15$ % bestimmt wurde, wurde zur Restlösung gerechnet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die angegebenen Werte von x stellen die Differenz der in der Ausgangslösung ursprünglich enthaltenen und der insgesamt abgeschiedenen Wismutmenge, also die in Lösung gebliebene Wismutmenge in Millimol dar. Die angeführten y-Werte geben die elektrochemisch abgeschiedene Wismutmenge in Millimol wieder. Sie wurden gewonnen, indem von der insgesamt abgeschiedenen Menge als Adsorptionsbetrag immer $0{\cdot}1$ % der in Lösung gebliebenen Wismutmenge abgezogen wurde [3]).

---

[1]) Erbacher, O., loc. cit., S. 235. Auf der 14. Zeile von unten muß es statt $2{\cdot}88$ cm² heißen: $2{\cdot}64$ cm². [2]) Erbacher, O., loc. cit., S. 198 und 202. [3]) Erbacher, O., loc. cit., S. 216.

Aus den experimentellen y-Mittelwerten I, II, III, IV und V der Spalte e errechnet sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Zahl der Versuche $y_0 = 1\cdot425 \cdot 10^{-6}$ mMol und $k = 2 \cdot 10^{-6}$. Aus diesen beiden Werten ergeben sich nach obiger Gleichung x- und y-Werte, die in der Fig. 1 in logarithmischem Maß durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben sind. Die eingezeichneten Punkte stellen dagegen die experimentellen y-Mittelwerte (Spalte e) dar.

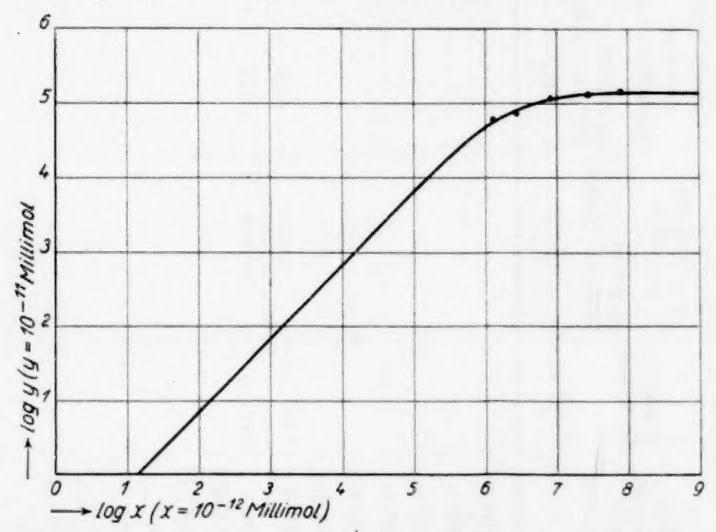


Fig. 1. Abscheidung von Wismut auf poliertem Platin im Wasserstoffstrom.

Aus den diesen y-Werten entsprechenden experimentellen x-Mittelwerten der Spalte d wurden weiterhin die y-Werte nach obiger Gleichung (Spalte f) berechnet. Das jeweilige Verhältnis dieser berechneten y-Werte zu y_0 ergibt den Bruchteil der maximalen Bedeckung (Spalte g), der für die einzelnen experimentellen x-Werte (Spalte d) zutrifft. Spalte h enthält die demselben Bruchteil entsprechenden y-Werte bei geschmirgelten Platinblechen (ausgemessene Oberfläche ebenfalls $1\cdot377$ cm²). Spalte i bringt schließlich das gesuchte Verhältnis der auf der jeweiligen polierten Oberfläche abgeschiedenen Wismutmenge y pol. (Spalte e) zu der auf der geschmirgelten Oberfläche abgeschiedenen Wismutmenge y geschm. (Spalte h) bei gleicher ausgemessener Fläche.

In Spalte k (bei Tabelle 2 in Spalte h) bezeichnen die Buchstaben die verschiedenen verwendeten Platinbleche und zwar A

Tabelle 1.

Nr.	Dauer der Vorbehandlung in Min.	Dauer der Abscheidung in Min.	x = mMol in Lösung geblieben	y = mMol elektrochemisch abgeschieden	y poliert berechnet	$\frac{y \text{ poliert ber.}}{y_0 \text{ poliert}}$ (y_0 pol. = $1·425 \cdot 10^{-6}$ mMol)	y geschmirgelt berechnet nach Faktor (g) (y_0 geschm. = $4·37 \cdot 10^{-6}$ mMol)	$\frac{y \text{ pol. (e)}}{y \text{ geschm. (h)}}$	Verwendetes Platin
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
1	27	304	$1·012 \cdot 10^{-6}$	$9·00 \cdot 10^{-7}$				0·517	C
2	15	300	$1·568 \cdot 10^{-6}$	$3·43 \cdot 10^{-7}$				0·197	C
3	15	300	$1·634 \cdot 10^{-6}$	$2·77 \cdot 10^{-7}$				0·159	C
4	10	300	$1·322 \cdot 10^{-6}$	$5·905 \cdot 10^{-7}$				0·340	C
5	10	301	$1·293 \cdot 10^{-6}$	$6·19 \cdot 10^{-7}$				0·356	D
6	10	300	$1·780 \cdot 10^{-6}$	$1·317 \cdot 10^{-7}$				0·0757	D
7	10	300	$0·641 \cdot 10^{-6}$	$12·72 \cdot 10^{-7}$				0·732	D
I			$1·32 \cdot 10^{-6}$ [$\log x = 6·1206$ ($x = 10^{-12}$ mMol!)]	$5·90 \cdot 10^{-7}$ [$\log y = 4·7709$ ($y = 10^{-11}$ mMol)]	$5·67 \cdot 10^{-7}$	0·3978	$1·738 \cdot 10^{-6}$	0·3395	
8	—	120	$2·857 \cdot 10^{-6}$	$8·75 \cdot 10^{-7}$				0·343	A
9	—	120	$2·452 \cdot 10^{-6}$	$7·91 \cdot 10^{-7}$				0·310	A
10	45	195	$2·790 \cdot 10^{-6}$	$7·85 \cdot 10^{-7}$				0·307	A
11	50	200	$3·045 \cdot 10^{-6}$	$1·87 \cdot 10^{-7}$				0·073	A
12	34	120	$2·408 \cdot 10^{-6}$	$7·52 \cdot 10^{-7}$				0·294	A
13	37	240	$2·847 \cdot 10^{-6}$	$5·39 \cdot 10^{-7}$				0·211	B
14	36	246	$2·710 \cdot 10^{-6}$	$11·75 \cdot 10^{-7}$				0·460	B
15	20	191	$2·795 \cdot 10^{-6}$	$7·37 \cdot 10^{-7}$				0·289	B
16	40	247	$2·800 \cdot 10^{-6}$	$7·25 \cdot 10^{-7}$				0·284	C
								0·444	C
17	30	240	$3·398 \cdot 10^{-6}$	$11·33 \cdot 10^{-7}$				0·312	D

16	40	247	2·800 · 10^{-6}	7·25 · 10^{-7}				0·289	B
17	30	240	3·398 · 10^{-6}	11·33 · 10^{-7}				0·444	C
18	13	300	2·833 · 10^{-6}	7·96 · 10^{-7}				0·312	D
II			2·81 · 10^{-6} [log x = 6·4487]	7·72 · 10^{-7} [log y = 4·8876]	8·33 · 10^{-7}	0·5850	2·555 · 10^{-6}	0·302	
19	40	240	7·79 · 10^{-6}	1·156 · 10^{-6}				0·328	B
20	35	122	8·60 · 10^{-6}	1·147 · 10^{-6}				0·325	B
21	20	243	8·34 · 10^{-6}	1·192 · 10^{-6}				0·338	B
22	35	240	8·37 · 10^{-6}	1·763 · 10^{-6}				0·500	B
23	25	240	8·45 · 10^{-6}	0·961 · 10^{-6}				0·272	C
24	35	240	8·41 · 10^{-6}	1·218 · 10^{-6}				0·345	C
25	15	300	8·36 · 10^{-6}	1·196 · 10^{-6}				0·339	D
III			8·33 · 10^{-6} [log x = 6·9207]	1·233 · 10^{-6} [log y = 5·0910]	1·148 · 10^{-6}	0·8069	3·526 · 10^{-6}	0·350	
26	33	245	2·765 · 10^{-5}	1·03 · 10^{-6}				0·253	C
27	13	240	2·728 · 10^{-5}	1·432 · 10^{-6}				0·351	C
28	16	240	2·750 · 10^{-5}	1·169 · 10^{-6}				0·287	C
29	17	305	2·708 · 10^{-5}	1·585 · 10^{-6}				0·389	C
30	15	300	2·747 · 10^{-5}	1·212 · 10^{-6}				0·297	C
31	23	300	2·725 · 10^{-5}	1·458 · 10^{-6}				0·357	C
IV			2·74 · 10^{-5} [log x = 7·4378]	1·314 · 10^{-6} [log y = 5·1186]	1·329 · 10^{-6}	0·9326	4·077 · 10^{-6}	0·322	
32	10	301	8·44 · 10^{-5}	1·583 · 10^{-6}				0·370	C
33	13	300	8·49 · 10^{-5}	1·153 · 10^{-6}				0·270	C
34	10	309	8·43 · 10^{-5}	1·717 · 10^{-6}				0·402	D
V			8·45 · 10^{-5} [log x = 7·9269]	1·485 · 10^{-6} [log y = 5·1717]	1·392 · 10^{-6}	0·9782	4·27 · 10^{-6}	0·347	

technisch rein (vor 14. 10. 1932 von Heraeus geliefert), B technisch rein (vor 18. 12. 1934 geliefert), C chemisch rein (am 29. 12. 1934 geliefert), D chemisch rein (am 6. 3. 1935 geliefert), E technisch rein (am 17. 12. 1935 geliefert), F technisch rein (am 9. 9. 1936 geliefert).

Bei gleicher ausgemessener Fläche beträgt somit das Verhältnis der auf blankem bzw. geschmirgeltem Platin maximal abscheidbaren Wismutmenge im Mittel aus 34 Versuchen 0˙326 mit dem mittleren Fehler $\pm 0{\cdot}0207$ und bei gleicher absoluter Oberfläche ($0{\cdot}326 \cdot 1{\cdot}47 =$) $0{\cdot}479 \pm 0{\cdot}030$, da bei gleicher ausgemessener Fläche die geschmirgelte Oberfläche 1˙47 mal größer ist als die polierte. Aus der elektrochemischen Abscheidung ergibt sich also, daß bei 1 cm² absoluter Platinoberfläche nach dem Schmirgeln 0˙873 cm² und nach dem Polieren 0˙418 cm² aktiv sind.

Vergleich durch Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd bei 20° C.

Um das tatsächliche Verhältnis der beiden aktiven Flächen bei geschmirgeltem und bei poliertem Platin festzustellen, wurden katalytische Zersetzungen von Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Lösung ausgeführt. Diese Zersetzung wird dadurch bewirkt, daß die H_2O_2-Moleküle an den aktiven Stellen des Platins adsorbiert und deformiert und damit reaktionsfähiger werden[1]). Die Hindiffusion des H_2O_2 zu den aktiven Stellen des Platins bestimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung, da die Reaktion an der Grenzfläche rasch gegenüber der Diffusion des reagierenden Stoffes erfolgt. Es gilt die Theorie für die Auflösung fester Stoffe, die Zersetzung des H_2O_2 an Platinblechen erfolgt nach der ersten Ordnung[2]). Dem Vorgang entspricht das isotherme Zeitgesetz $-dC/dt = kC$ oder $0{\cdot}4343\,k = 1/t \log C_1/C_2$, wo C_1 und C_2 die Konzentrationen der H_2O_2-Lösung am Anfang und am Ende der Zeit t sind[3]).

Die Geschwindigkeitskonstante $0{\cdot}4343 \cdot k$ ist dabei proportional der wirksamen (aktiven) Oberfläche des Platinbleches[4]). Die katalytische Zersetzung des H_2O_2 in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erlaubt somit in einfacher Weise die Feststellung des Verhältnisses der aktiven Flächen bei geschmirgeltem und bei

[1]) Bodenstein, M., Ann. Chem. **440** (1924) 183. [2]) Bredig, G., Z. Elektrochem. **12** (1906) 581. Schwab, G., Katalyse. Berlin: Springer 1931. S. 156. Freundlich, H., Kapillarchemie. 4. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930. Bd. 2, S. 227. [3]) Bredig, G., loc. cit. [4]) Freundlich, H., loc. cit.

poliertem Platin. Da beide kurz vor der Katalyse in gleicher Weise ausgeglüht worden sind, kann man bei beiden die Aktivierungswärme als gleich groß annehmen, eine Abhängigkeit des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten von der Versuchstemperatur besteht also nicht.

Bei der praktischen Durchführung dieser Untersuchung ist darauf Bedacht zu nehmen, daß das eine Reaktionsprodukt ein Gas ist.

In der Literatur beschriebene Arbeitsmethoden, wie schnelles Drehen des Platinbleches in der Lösung oder Bewegung der Lösung durch rasche Drehungen eines Rührers dicht an der Katalysatorfläche, waren für diese Untersuchung nicht geeignet. Es kommt dabei stets zur Ansammlung von mehr oder weniger großen, im Wasser nicht mehr lösbaren Sauerstoffmengen, die in Form sich stets vergrößernder Gasblasen an der Oberfläche des Platins eine gewisse Zeit haften bleiben und dadurch den Zutritt der Lösung an die aktiven Stellen teilweise verhindern. Diese Zeit ist aber bei der rauhen und bei der glatten Oberfläche verschieden.

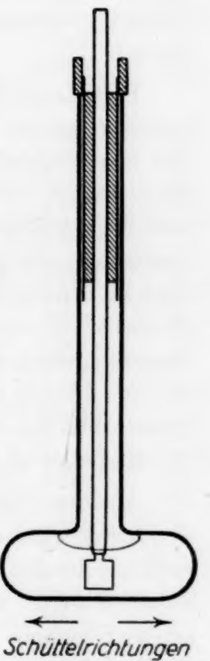


Fig. 2.

Im folgenden wird die von dem Verfasser benützte Arbeitsweise beschrieben, bei der es zu keinerlei Gasblasenbildung an der Katalysatoroberfläche kommt.

Ausführung der Katalyseversuche. In fünf gleiche Jenaer Glaskolben (siehe Fig. 2) mit je 9 cm³ Fassungsvermögen (ohne Hals) werden je 7 cm³ der H_2O_2-Lösung gegeben, die Kolben in einem mit Glycerin gefüllten Kasten befestigt, der auf einer horizontal sich bewegenden Rollwagen-Schüttelmaschine mit Gummirädern montiert war. Entsprechend vorbehandelte vier Platinbleche (je zwei geschmirgelt und poliert) werden unter Zwischenlegen von Papier mit der Pinzette in das eine im Gebläse weich gemachte Ende von Glasstäben eingedrückt und wieder etwas abgezogen, und zwar so, daß vom Stiel noch 2 mm frei liegen. Am Glasstab ist in passender Höhe durch ein übergezogenes Schlauchstück ein Führungs-Glasrohr befestigt, das gerade in den Kolbenhals paßt und über dessen oberes

Ende ein kurzes Schlauchstück gezogen ist, das als Anstoß am Kolbenhals dient. Die vier Platinbleche werden dann gleichzeitig in den Kolben eingeführt, der Gummianstoß rasch mit Klebwachs am Kolbenhals fixiert, so daß die Flächen der Platinbleche stets genau parallel zur Längsrichtung der Kolben liegen, und sofort die Schüttelmaschine angestellt. Sofort nach dem Abstellen der Schüttelmaschine werden die vier Platinbleche gleichzeitig aus den Lösungen gezogen und dann aus den fünf Lösungen mit einer Pipette ein passendes Volumen entnommen und mit $^{1}/_{50}$ norm. $KMnO_4$ (31·61 g/Liter) titriert.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. In Spalte c zählen Hin- und Zurückbewegungen als eine Schüttelung. Bei den Versuchen Nr. 7 und 8 waren die Platinbleche nicht wie sonst fixiert, sondern frei beweglich in der Lösung, wodurch die niedrigen k-Werte ihre Erklärung finden. Von allen anderen Versuchsnummern gehört jede ungerade Zahl und die folgende gerade Zahl zu einem Versuch. Sind bei einem Versuch zwei geschmirgelte Platinbleche verwendet worden, so findet sich in Spalte e bei der ungeraden Nummer der Mittelwert unter Angabe der Abweichungen davon. In den mit römischen Zahlen bezeichneten Reihen sind die Mittelwerte der Verhältniszahlen der Konstanten wiedergegeben, die bei ähnlicher H_2O_2-Konzentration gewonnen worden sind.

Aus den Ergebnissen kann man schließen, daß die Größe der Geschwindigkeitskonstante bei der hier angewandten Untersuchungsmethode in den angegebenen Grenzen unabhängig von der Zahl der Schüttellungen ist, daß sie also nur abhängt von der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch die Grenzschicht Platin/Lösung.

Als Verhältnis der aktiven Oberflächen beim blanken bzw. geschmirgelten Platin ergibt sich somit bei gleicher ausgemessener Fläche aus 30 Versuchen ein Mittelwert von 0·324 mit dem mittleren Fehler $\pm$0·0170 und für gleiche absolute Oberfläche gerechnet (0·324 · 1·47 =) 0·476 $\pm$ 0·025. Dieser bei der Katalyse gefundene Mittelwert steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert 0·479 $\pm$ 0·030, der sich aus der elektrochemischen Abscheidung ergeben hatte.

Damit dürfte auf dem angegebenen Weg der Beweis dafür gelungen sein, daß der elektrochemische Austausch ohne Wirkung von Lokalelementen an Ort und Stelle erfolgt.

Tabelle 2.

Nr.	Gew.-Proz. H_2O_2	Zahl der Schütte-lungen pro Min.	Dauer der Kata-lyse in Min.	0·4343 · *k* beim geschmir-gelten Platin	0·4343 · *k* beim polierten Platin	$\frac{k \text{ poliert}}{k \text{ geschmirgelt}}$	Ver-wen-detes Platin
a	b	c	d	e	f	g	h
1	0·0333	270	60	0·00789 ± 18·2%	0·00182	0·231	F
2					0·00294	0·373	F
3	0·0584	270	60	0·008635 ± 13·3%	0·00140	0·162	F
4					0·00393	0·455	F
I						0·3052	
5	0·160	300	60	0·00632	0·00190	0·301	F
6					0·00148	0·234	F
7	0·268	270	120	0·001905	0·000870	0·456	C
8	0·316	270	60	0·00223	0·000755	0·339	C
II						0·3325	
9	0·600	130	60	0·00663 ± 4·9%	0·00160	0·241	F
10					0·00196	0·296	F
11	0·619	230	60	0·00580 ± 17·0%	0·00275	0·473	F
12					0·00306	0·527	F
13	0·626	300	65	0·00921 ± 11·8%	0·00327	0·355	F
14					0·00200	0·217	F
III						0·3515	
15	0·834	120	120	0·00703 ± 0·0%	0·00316	0·449	F
16					0·00242	0·344	F
17	0·900	330	45	0·006005 ± 1·4%	0·00272	0·453	F
18					0·00219	0·365	F
19	0·916	300	120	0·00756	0·00233	0·308	F
20					0·00201	0·266	F
21	1·00	270	30	0·00642 ± 4·0%	0·00164	0·255	F
22					0·00213	0·332	F
23	1·01	165	46	0·00669 ± 1·0%	0·00221	0·331	E
24					0·002205	0·330	E
IV						0·3433	
25	1·25	155	10	0·00726 ± 0·0%	0·00298	0·410	F
26					0·00187	0·257	F
27	1·30	170	46	0·00792 ± 4·9%	0·00178	0·225	C
28					0·00154	0·194	C
29	1·41	280	120	0·007105 ± 2·4%	0·001791	0·252	C
30					0·001993	0·281	C
V						0·2698	

Über die Konstitution von Kaliumcyanid und Kaliumselenocyanid.

Refraktometrische Untersuchung.

Von

G. Spacu und E. Popper.

(Eingegangen am 29. 6. 37.)

Eine Bestimmung der Molekularrefraktion von KCN und $KCNSe$ ergibt für beide Stoffe die Nitrilform, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der RAMAN-Spektroskopie.

Der Zweck dieser vorliegenden Arbeit ist, auch auf refraktometrischem Wege die Konstitutionsformel des Kaliumcyanid und -selenocyanid festzustellen.

Die Konstitution der Blausäure ist von vielen Forschern und durch viele verschiedene Methoden bewiesen. Unter diesen bestimmten COSTA[1]), BRÜHL[2]) und EISENLOHR[3]) die refraktometrischen Konstanten für verschiedene Nitrile und Isonitrile und berechneten daraus die entsprechenden Werte, die der Blausäure für die zwei verschiedenen Konstitutionsformeln zukommen. Das Ergebnis war, daß, wenn auch die ersten Verbindungen einer homologen Serie mit Stickstoff eine kleinere Molrefraktion zeigen als die aus den höheren Homologen durch Abziehen des Inkrements für CH_2 berechneten, die Unterschiede zwischen der Isonitrilform und der für Blausäure gefundene Wert, doch zu groß ist, als daß die Isonitrilform überhaupt in Betracht kommen könnte. Die obengenannten Verfasser stellen also fest, daß der Blausäure bestimmt die Nitrilform entspricht.

Wir haben nun die refraktometrischen Konstanten von Kaliumcyanid bestimmt, um seine Konstitution zu ermitteln und ebenso dann weiter eine Konstitutionsbestimmung des Kaliumselenocyanids durchgeführt.

I. Kaliumcyanid.

Das benutzte Kaliumcyanid war Kahlbaum z. a. 99·6%, und es wurde alle Vorsicht gebraucht, um es soweit wie möglich von der CO_2-Einwirkung der Luft zu schützen.

Die Konzentration der Lösung wurde analytisch mit Hilfe der LIEBIG-Methode bestimmt, ihre Dichte mit einem OSTWALD-SPRENGEL-Pyknometer von 14 cm³ Inhalt und auf Luftleere reduziert.

[1]) COSTA, G., Gazz. chim. Ital. **22** (1892) 104. [2]) BRÜHL, Z. physik. Chem. **16** (1895) 513. [3]) EISENLOHR, Z. physik. Chem. **79** (1912) 141.

Alle Bestimmungen sind bei der Temperatur von 20° C ± 0·03 ausgeführt worden. Der Brechungsindex wurde mit einem PULFRICH-Refraktometer (Neukonstruktion) für die Wellenlänge $\lambda_D = 5893$ Å bestimmt. Die Molrefraktion ist mit der Formel LORENTZ-LORENZ: $n^2-1/n^2+2 \cdot M/d$ berechnet worden.

Da die Bestimmungen einer Kaliumcyanidlösung ausgeführt wurden, war es notwendig, die Atomrefraktion des Kaliums zu kennen. Zu diesem Zwecke bestimmten wir die Molrefraktion des Kaliumchlorids und erhielten daraus durch Abzug der entsprechenden Refraktion für Chlor diejenige für Kalium.

Die in dieser Arbeit benutzten Atomrefraktionen, waren für *C*, *N*, *Cl* und *H* aus den Tabellen von EISENLOHR entnommen. Als Molrefraktionen der Blausäure sowohl die entsprechend der Nitrilform, als auch der Isonitrilform, benutzten wir die von BRÜHL bestimmten Werte.

BRÜHL erhält in seinen Bestimmungen für die Nitrilform der Blausäure $M_D = 6·544$ und $M_\alpha = 6·514$. Aus diesen ist zu schließen, daß zwischen den Werten der Molrefraktionen für diese zwei verschiedenen Wellenlängen eine sehr kleine Differenz ist, und zwar 0·03. Für die Isonitrilform der Blausäure hat BRÜHL die Molrefraktion nur

R at. (λ_D)	
Cl	5·967
C	2·418
N	3·070
H	1·100
K	5·295*

(* von uns bestimmt).

	MR (ber.)	*MR* bestimmt von BRÜHL	*MR* bestimmt von uns
C=*N*−*H*	—	7·284	—
N≡*C*−*H*	6·588	6·544	—
ClK	—	—	11·262
CNK (Nitrilform)	10·783	—	—
CNK (Isonitrilform)	11·479	—	—
CNK	—	—	10·915

Die von uns angegebenen Molrefraktionen, sind ein Mittelwert von 15 bis 20 Bestimmungen, für Lösungen von verschiedenen Konzentrationen von *m* bis 2 *m*.

für λ_H bestimmt (7·254), nicht aber auch für λ_D. Bezugnehmend auf die oben gemachte Bemerkung, nahmen wir in Berechnung als den der Isonitrilform entsprechenden Wert der Blausäure 7·284, da eben ein sehr kleiner Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Wellenlängen ist.

		MR ber.	MR für Kaliumcyanid von uns bestimmt	Δ
CNK	Nitrilform	10·783	10·915	+ 0·132
	Isonitrilform	11·479	—	— 0·564

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die von uns bestimmte Molrefraktion für Kaliumcyanid (10·915) viel näher dem der Nitrilform entsprechenden Werte steht, wie es auch BRÜHL für die Blausäure feststellte. Zu dieser Formulierung führte auch das Studium des RAMAN-Effektes[1]).

II. Kaliumselenocyanid.

In ganz ähnlicher Weise haben wir die Untersuchungen am Kaliumselenocyanid ausgeführt, dessen Konstitution ($K-Se-C\equiv N$) von P. SPACU[2]) aus dem RAMAN-Spektrum abgeleitet worden war.

Das von uns in dieser refraktometrischen Untersuchung benutzte Selenocyanid war E. Merck z. a. Die Konzentration der Lösungen ist auf potentiometrischem Wege bestimmt worden.

Die Arbeitsweise war vollkommen die oben beschriebene. Die angegebenen Molrefraktionen sind ebenfalls Mittelwerte aus einer Reihe von 15 bis 20 Bestimmungen an Lösungen von verschiedenen Konzentrationen zwischen 1 und 2 m.

Die von uns benutzte Atomrefraktion für Selen von 10·90 ist die von ZOPELLARI[3]) aus acht verschiedenen Seleno-organischen Verbindungen abgeleitet, die auch von TSCHUGAEFF[4]) nachgeprüft wurden.

Die so erhaltenen Molrefraktionswerte sind für:

	MR_D ber.	MR für Kaliumselenocyanid von uns bestimmt	Δ
$K-Se-C\equiv N$	21·683	21·765	+ 0·082
$Se=C=N-K$	22·379	—	— 0·614

Da der von uns gefundene Wert: 21·765 für die Molrefraktion des Kaliumselenocyanid viel näher dem der Nitrilform entsprechenden liegt, so folgt daß dem Kaliumselenocyanid als Konstitution die Nitrilform entspricht: $K-Se-C\equiv N$, eine Formulierung, zu welcher auch das oben erwähnte Studium[5]) des RAMAN-Effektes führte.

[1]) Siehe K. F. W. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. S. 321. [2]) SPACU, P., Bull. Soc. chim. France (5) **3** (1936) 2074. [3]) ZOPELLARI, Atti Accad. Lincei (5) **3** (1894) 330. [4]) TSCHUGAEFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 49. [5]) SPACU, P., loc. cit.

Cluj (Rumänien), Labor. für anorgan. und analyt. Chemie der Universität.

Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern und auf die Gleichgewichtskonstante.

Von

Anton Kailan und **Franz Ebeneder.**

(Eingegangen am 17. 7. 37.)

Auf die Lage des Gleichgewichtes, das sich bei 205° C zwischen einem Mol Wasser und 0·5 bis 4 Molen Essigsäureäthylester bzw. einem Mol Benzoesäureäthylester einstellt, hat Ersatz von gewöhnlichem durch schweres Wasser keinen merklichen Einfluß. Die Gleichgewichtskonstante wird im Mittel beim ersteren Ester mit H_2O zu 4·06, mit D_2O zu 4·09, beim letzteren Ester zu 4·25 bzw. 4·20 gefunden. Dagegen wird durch diesen Ersatz die Verseifungsgeschwindigkeit sehr stark vermindert. Dies war nach den Vorstellungen Bonhoeffers auch zu erwarten, denn die unkatalysierte Verseifung dürfte, zumal unter den Versuchsbedingungen wenigstens im wesentlichen, nicht über ein Vorgleichgewicht verlaufen.

Nachstehend werden einige Versuchsreihen[1]) mitgeteilt, bei denen Essigsäure- und Benzoesäureäthylester in wechselndem molaren Verhältnis einerseits mit gewöhnlichem Wasser, andererseits mit diesem äquimolaren Mengen schweren Wassers gleichzeitig in Jenaer Einschmelzröhrchen in einem kleinen, auf ± 3° einstellbaren Bombenofen auf 205° erhitzt worden waren. Nach *t* Stunden wurden die Röhrchen rasch abgekühlt, aufgesprengt und ihr Inhalt mit 0·06374 norm. Barytlauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Der Verbrauch an letzterer ist unter *a*, die daraus berechneten Mole Säure sind unter *A*, die Molprozente verseiften Esters sind unter %, die Quotienten aus den Molenprodukten Ester—Wasser und Säure—Alkohol sind unter *K* angegeben.

Bei allen Wägungen wurde der Luftauftrieb berücksichtigt.

Die Ester waren Präparate der Österreichischen Heilmittelstelle und von dem einen von uns (E.) noch sorgfältig gereinigt worden. Als „gewöhnliches" Wasser wurde das destillierte Wasser des Laboratoriums nach zwei weiteren Destillationen — einmal mit KOH und $KMnO_4$, sodann mit $KHSO_4$ — aus Jenaer Glaskolben unter Benützung von Quarzkühlern verwendet.

Das „schwere" Wasser enthielt 98 % D_2O; es war uns in liebenswürdigster Weise schon im November 1935 von der Deutschen

[1]) Sie sind von Herrn Ebeneder ausgeführt worden. Herr stud. phil. Franz Hartel ist bei der Ausführung der Vorversuche mit siedendem Nitrobenzol als Heizflüssigkeit am 2. Juli 1936 tödlich verunglückt.

Nr.	Ester	D_2O	H_2O	Ester	D_2O	H_2O	Ester	t	a	$A \cdot 10^5$	%	K
		Gramm · 10^4			Mole · 10^5							
1	Essigsäureäthylester	—	903	4408	—	501	500	1·10	2·82	18	3·6	—
		—	904	4410	—	502	500	2·15	3·73	24	4·8	—
		—	901	4406	—	500	500	4·25	14·12	89	17·8	—
		—	899	4401	—	499	500	7·16	23·38	149	29·8	—
		—	1802	8810	—	1000	1000	10·0	51·90	331	33·1	4·10
		984	20	4405	492	11	500	1·10	0·66	4	0·8	—
		981	20	4403	490	11	500	2·15	1·66	11	2·1	—
		983	20	4411	491	11	501	4·25	2·89	18	3·7	—
		978	20	4400	489	11	500	7·16	13·82	88	17·6	—
		1961	40	8816	979	22	1001	10·0	51·28	327	32·7	4·25
2	Essigsäureäthylester	—	901	8816	—	500	1001	2·05	4·86	31	3·1	—
		—	905	8812	—	502	1000	4·15	32·54	207	20·7	—
		—	1804	17626	—	1001	2001	7·5	70·65	450	22·5	4·21
		—	900	8809	—	499	1000	15·5	37·13	237	23·7	3·58
		982	20	8814	491	11	1000	4·15	9·06	58	5·8	—
		1962	40	17625	980	22	2001	7·5	61·28	391	19·5	(6·45)
		981	20	8813	490	11	1000	15·5	35·73	228	22·8	4·07
3	Essigsäureäthylester	—	904	17629	—	502	2001	2·10	12·08	77	3·8	—
		—	901	17624	—	501	2000	4·30	40·33	257	12·8	—
		—	903	17623	—	502	2000	6·0	43·95	280	14·0	—
		—	903	17625	—	502	2001	15·5	45·54	290	14·5	4·29
		979	20	17619	489	11	2000	4·30	5·57	36	1·8	—
		981	20	17624	490	11	2000	6·0	23·44	149	7·5	—
		978	20	17626	489	11	2001	15·5	45·56	290	14·5	4·24
4	Essigsäureäthylester	—	905	26436	—	502	3001	3·83	25·11	160	5·3	—
		—	898	26434	—	499	3000	6·0	46·37	296	9·9	(6·29)
		981	20	26427	490	11	3000	6·0	10·51	67	2·2	—
5	Essigsäureäthylester	—	1802	8814	—	1000	1000	4·0	50·96	325	32·5	4·32
		—	1804	8809	—	1001	1000	4·0	51·36	327	32·7	4·22
		—	1800	8812	—	999	1000	8·0	50·83	324	32·4	4·34
		—	1802	8813	—	1000	1000	10·0	51·90	331	33·1	4·10
		1961	40	8816	979	22	1001	10·0	51·28	327	32·7	4·24
6	Essigsäureäthylester	—	1803	17627	—	1001	2001	13·0	71·98	459	23·0	3·97
		—	900	8811	—	499	1000	15·5	37·13	237	23·7	3·57
		1960	40	17624	979	22	2000	13·0	72·37	461	23·0	3·89
		981	20	8813	490	11	1000	15·5	35·73	228	22·8	4·07
7	Essigsäureäthylester	—	904	17625	—	502	2001	15·5	45·54	290	14·5	4·29
		978	20	17626	489	11	2001	15·5	45·56	290	14·5	4·24
8	Essigsäureäthylester	—	3602	8809	—	1999	1000	13·0	73·58	469	46·9	3·70
		3918	80	8814	1956	44	1000	13·0	73·52	468_5	46·8	3·71
9	Benzoesäureäthylester	—	904	7511	—	502	500	5·5	1·77	11	2·2	—
		—	903	7509	—	501	500	18·0	25·44	162	32·4	4·34
		—	901	7508	—	500	500	34·5	25·62	163	32·7	4·25
		977	20	7506	488	11	500	5·5	1·25	8	1·6	—
		984	20	7509	491	11	500	18·0	10·16	65	12·9	—
		979	20	7504	489	11	500	34·5	25·71	164	32·8	4·20

Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Die obigen Versuchsreihen lassen keinen Einfluß des Ersatzes von gewöhnlichem durch schweres Wasser auf die Grenzen der Veresterung erkennen. Denn man findet für die Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten des Essigsäureäthylesters bzw. des Benzoesäureäthylesters (*b*) (eingeklammert ist die Zahl der Einzelbestimmungen angegeben) bzw. das Gesamtmittel (in Klammern ist das arithmetische Mittel der Einzelbestimmungen angegeben, die Werte für den Benzoesäureäthylester sind nicht einbezogen):

Mole Ester je Mol Wasser		0·5	1		2	4	Gesamtmittel
K	H_2O	3·70 (1)	4·22 (5)	4·25 $(1)_b$	3·84 (4)	4·29 (2)	4·01 (4·06)
	D_2O	3·71 (1)	4·25 (2)	4·20 $(1)_b$	4·01 (3)	4·24 (2)	4·04 (4·09)

Es wird somit sowohl mit H_2O als auch mit D_2O für den Essigsäureäthylester der schon von Berthelot und Pean de St. Gilles[2]) (bei 150°) beobachtete Wert 4 erhalten und innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler auch für den Benzoesäureäthylester.

Auffallenderweise wurden beim Essigsäuremethylester auch nach sehr langer Erhitzungsdauer (16 bis 32 Stunden) sehr viel größere und sehr schlecht übereinstimmende K-Werte gefunden. Es lassen sich daher daraus keine Schlüsse ziehen, weshalb auch auf die ausführliche Wiedergabe dieser Versuchsreihen verzichtet wurde. Nachstehend seien nur die t-, die K- und die Umsatzprozentwerte mitgeteilt. Die Ester- und Wassermengen waren ungefähr äquimolekular.

t		4·0	4·75	8·25	15·75	30·5	32·0
%	H_2O	26·2	27·0	27·8	25·2	26·4	24·6 22·0
	D_2O	2·8	—	—	23·8	—	16·7
K	H_2O	7·9	7·3	6·8	8·9	7·8	9·4 12·6
	D_2O	—	—	—	10·3	—	25·0

Verdunstung des Esters während des Einschmelzens beeinflußt die K nur wenig, denn durch Bestimmung des Laugenverbrauches für die Verseifung des nach Beendigung der Reaktion noch vorhandenen Esters wurde einschließlich des bei dieser Bestimmung verdunsteten, weitaus die Hauptmenge bildenden Esters nur ein Verlust von 4 bis 5% gefunden. Nimmt man selbst an, daß die Gesamtmenge schon beim Einschmelzen verdunstet ist, so verkleinern sich die K-Werte nur um 0·6 bis 0·8.

[1]) Berthelot und Pean de St. Gilles, Ann. Chim. Physique (3) **65**, 385; **66**, 5; **68**, 225.

Unverkennbar dagegen ist der verzögernde Einfluß des Ersatzes von gewöhnlichem Wasser durch schweres auf die Verseifungsgeschwindigkeit: Geht man von äquimolaren Mengen Essigester und Wasser aus, so findet man (Nr. 1) mit H_2O nach etwa 2 Stunden eine stärkere Verseifung als mit D_2O nach doppelt so langer Zeit und nach 4 Stunden sind vom Ester mit H_2O schon ungefähr ebensoviele Prozente verseift wie mit D_2O nach 7 Stunden. Kommen auf ein Mol Wasser zwei, vier und sechs Mole Essigester (Nr. 2 bis 4), so ist die Verseifung mit D_2O nach 6 bis $7^1/_2$ Stunden stets wesentlich geringer als mit H_2O nach 3·8 bis 4·3 Stunden, während nach letzterer Zeit mit D_2O beim Verhältnis 2:1 wesentlich mehr, beim Verhältnis 4:1 aber wesentlich weniger verseift ist als mit H_2O nach etwa 2 Stunden. Es läßt sich also nicht mit Sicherheit eine Abnahme oder eine Zunahme der durch den Ersatz von H_2O durch D_2O bewirkten Verzögerung mit steigender Zahl der Estermolekeln, die auf eine Molekel Wasser kommen, erkennen. Sehr deutlich ist die verzögernde Wirkung dieses Ersatzes auch bei der Verseifung des Benzoesäureäthylesters zu beobachten: Nach 18 Stunden ist (Nr. 9) mit H_2O ein 32·4%iger Umsatz und damit das Gleichgewicht (annähernd) erreicht, mit D_2O dagegen erst ein 12·9%iger Umsatz.

Nun nimmt Bonhoeffer[1]) an, daß bei Reaktionen, die in D_2O rascher als in H_2O verlaufen, sich ein Vorgleichgewicht einstellt, nicht aber bei den durch D_2O verlangsamten Reaktionen.

Im vorliegenden Falle kann man nun annehmen, da es sich um eine unkatalysierte Verseifung handelt, daß das Zustandekommen eines Vorgleichgewichtes keine größere Rolle spielt. Es steht somit die beobachtete Verzögerung der unkatalysierten Verseifung von Essigsäure- und Benzoesäureäthylester durch den Ersatz von gewöhnlichem durch schweres Wasser im Einklang mit der Annahme von Bonhoeffer.

---

[1]) Vgl. Bonhoeffer, K. F. und Reitz, O., Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 135.

Anmerkung bei der Korrektur: Gemäß einer nach der am 15. Juli 1937 erfolgten Absendung des Manuskripts der vorliegenden Veröffentlichung erhaltenen brieflichen Mitteilung des Herrn K. F. Bonhoeffer vom 17. Juli 1937 hat in seinem Institut Herr stud. phil. F. Nachod ebenfalls — und zwar für den Fall der sauer katalysierten Reaktion — den sehr geringen Einfluß des D_2O auf das Äthylesterhydrolyse-Gleichgewicht gefunden.

Wien, Laboratorium für chemische Technologie der Universität.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale.

IV. Über substituierte Hydrazin- und Diazosulfonate[1]).

Von

Gustaf Holst.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 7. 37.)

1. Es wurden die Redoxpotentiale einer Reihe mono-chlor- und -methyl-substituierter Hydrazin-Diazosulfonate bei 25° gemessen. Die *Cl*-substituierten Systeme haben positivere, die CH_3-substituierten negativere Redoxpotentiale als das unsubstituierte System. Das *o*-*Cl*-System besitzt den positivsten, das *p*-CH_3-System den negativsten Wert. Die Effekte der *Cl*-Substitution sind größer als diejenigen der CH_3-Substitution.

2. Es wurden die Geschwindigkeiten (Halbwertzeiten) der Reaktionen mit Methylenblau und Leukomethylenblau in 0·010 norm. *HCl* bei 20° untersucht. Dabei erwies sich in der Hauptsache nur die eine Reaktion, und zwar diejenige zwischen Methylenblau und den Hydrazinsulfonaten als abhängig von der Potentialdifferenz der reagierenden Systeme.

3. Die Geschwindigkeitsänderung ist in erster Näherung rund eine Zehnerpotenz für eine Änderung der Potentialdifferenz um 0·03 Volt, entsprechend einer Senkung der Aktivierungsenergie um 1·4 kcal, in Übereinstimmung mit dem früheren Befund für die Reaktion zwischen Methylenblau und Phenylhydrazinsulfonat bei verschiedenen p_H. Gewisse konstitutive Einflüsse innerhalb der Substitutionsreihen waren bemerkbar, die vielleicht als eine Änderung der Aktionskonstanten zu deuten sind.

4. Es wurden die Beziehungen zwischen den untersuchten Reaktionen und der Dimrothschen Theorie kurz besprochen und eine Deutung der Dimrothschen Konstante in statistischem Sinne vorgeschlagen.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[2]) wurde die Dunkelreaktionsgeschwindigkeit zwischen Methylenblau (A) und Phenylhydrazinsulfonat (BH_2) bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen untersucht, und die p_H-Änderung der Geschwindigkeit in zahlenmäßige Beziehung zum Redoxpotential des Farbstoffsystems gesetzt.

---

[1]) Die experimentellen Hauptergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in einem Vortrag in den Chemischen Gesellschaften zu Kopenhagen und Lund bei einer gemeinschaftlichen Zusammenkunft in Kopenhagen am 24. April 1937 mitgeteilt. Eine ausführlichere Darstellung wird in anderem Zusammenhang später erscheinen. [2]) Holst, G., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 282.

Die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante $k_1 = a_1 \cdot e^{-q_1/RT}$ (wo $a_1 \sim 10^{11}$ pro Minute und $q_1 \sim 14$ kcal/Mol für $p_H = 3$ sind) um rund 1 Zehnerpotenz pro p_H-Einheit mit steigender Wasserstoffionenkonzentration im p_H-Gebiete 1 bis 3 wurde als eine Senkung der Aktivierungsenergie q_1 um etwa denselben Betrag wie die Erhöhung der freien Energieänderung des reversiblen Hydrierungsprozesses: $A + H_2 \rightleftarrows AH_2$ gedeutet. Diese Änderung beträgt bei Zimmertemperatur etwa 1·4 kcal, entsprechend einer Redoxpotentialänderung des Farbstoffsystems um 0·03 Volt. Ferner wurde festgestellt, daß das Minimum des rationellen[1]) Redoxpotentials für das Farbstoffsystem bei $p_H = 5{\cdot}2$ von einem Minimumwert der Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Reaktion: $A + BH_2 \rightarrow AH_2 + B$ begleitet wurde.

Daß die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion: $AH_2 + B \rightarrow A + BH_2$ nur wenig mit der Wasserstoffionenkonzentration variiert, ist demnach ganz klar und wurde übrigens auch in mehreren Versuchen festgestellt.

Es ist nun für die ausgesprochene Auffassung der Geschwindigkeitsabhängigkeit von der Redoxpotentialdifferenz der reagierenden Systeme sehr wichtig, daß es auch gelungen ist, bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration etwa dieselbe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nachzuweisen. Das wurde durch die Untersuchung eiser Reihe sehr analoger Reaktionen zwischen *Cl*- und CH_3-substituierten Phenylhydrazinsulfonaten und Methylenblau in 0·010 norm. *HCl*, $p_H = 2{\cdot}0$, bei 20° erreicht.

Die Redoxpotentiale der Systeme und die Reaktionen mit Methylenblau und Leukomethylenblau.

Die Redoxpotentiale der Prozesse:

$$X \cdot Ar \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3^- \rightleftarrows X \cdot Ar \cdot N : N \cdot SO_3^- + H_2,$$

wo *Ar* die C_6H_4-Gruppe und *X* ein *Cl*-Atom oder eine CH_3-Gruppe in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung zur „funktionellen Gruppe", $-NH \cdot NH-$ bzw. $-N:N-$, bedeuten, wurden durch potentiometrische Messungen bei 25·0° unter Verwendung von Methylenblau, Methylengrün oder Thionin als Gleichgewichtseinstellern im Dunkeln untersucht (Tabelle 1 und Fig. 1). Eine Ermittlung der Redoxpotentiale dieser Systeme ohne Gegenwart eines die Gleichgewichtseinstellung katalysierenden

---

[1]) Ich schlage diese Bezeichnung vor für das Potential in bezug auf eine Wasserstoffelektrode von 1 Atm. Druck in derselben Lösung.

Farbstoffes ist nämlich unter den vorhandenen Versuchsbedingungen unmöglich zu erreichen[1]). Die Temperaturkoeffizienten wurden in einigen Fällen durch Messungen bei 40° bestimmt. Sie sind innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen für die untersuchten Systeme gleich und betragen: -0.00073 ± 0.00002 Volt/Grad.

In der Tabelle 1 sind die rationellen Redoxpotentiale (E_0') der verschiedenen Systeme in 0·010 norm. HCl bei 25° wiedergegeben. Das verwendete Methylenblaupräparat hatte in halbreduziertem Zustand und $1 \cdot 10^{-4}$ mol. Totalkonzentration unter denselben Versuchsbedingungen das rationelle Redoxpotential: $E_0'' = +0.470$ Volt. Aus den Potentialdifferenzen: $\varDelta E_0 = E_0'' - E_0'$ wurden die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten:

$$K = e^{-2F\varDelta E_0/RT}$$

berechnet (F ist ein Faraday und R ist die universelle Gaskonstante).

Tabelle 1. Redoxpotentiale und Gleichgewichtskonstanten in 0·010 norm. HCl bei 25·0° nach elektrometrischen Messungen.

System	E_0' Volt	$\varDelta E_0$ Volt	log K	K
o-Cl	+0·490	−0·020	−0·68	0·21
m-Cl	0·465	+0·005	+0·17	1·5
p-Cl	0·448	0·022	0·74	5·5
Unsubstit.	0·437	0·033	1·12	11·3
o-CH_3	0·435	0·035	1·19	15·5
m-CH_3	0·431	0·039	1·32	21
p-CH_3	0·416	0·054	1·83	67

Methylenblaukonzentration: $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.
Hydrazin-Diazosulfonatkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter.

In der Fig. 1 sind eine Reihe von Messungen bei verschiedenen p_H wiedergegeben.

Aus der Tabelle 1 sehen wir, daß die Differenz zwischen den höchsten (o-Cl-System) und niedrigsten (p-CH_3-System) Potentialwerten 0·074 Volt ist. Welche Variation der Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Reaktionen zwischen den substituierten Phenylhydrazinsulfonaten (BH_2) und Methylenblau (A) können wir nun maximal erwarten, wenn wir die folgenden, in der früheren Untersuchung gefundenen Verhältnisse in Betracht ziehen?

Erstens: Nur der eine der beiden entgegengesetzten Prozesse: $A + BH_2 \rightleftarrows AH_2 + B$ ändert sich mit der Potentialdifferenz der Systeme, und zwar der von links nach rechts.

[1]) Vgl. Holst, G., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 8.

Zweitens: Diese Änderung wird als eine Senkung des „Aktivierungspotentials“ um denselben Betrag wie die Erhöhung der Redoxpotentialdifferenz im Sinne DIMROTHs gedeutet.

In der früheren Untersuchung änderten wir das Redoxpotential des Farbstoffsystems mit der Wasserstoffionenkonzentration und hielten das Potential des Wasserstoffdonatorsystems konstant. Hier arbeiten wir bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration und konstantem Potential des Farbstoffsystems und ändern das Potential des Wasserstoffdonatorsystems durch gewisse geringfügige konstitutive

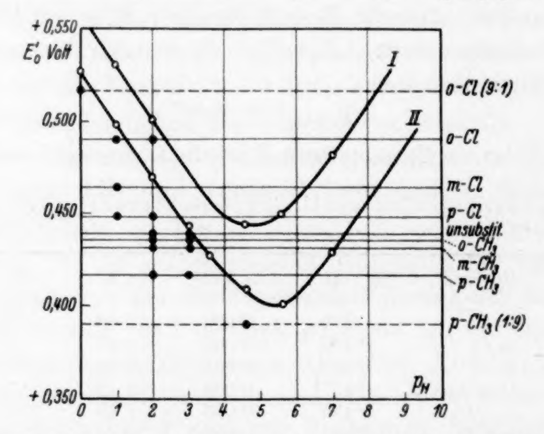


Fig. 1. Rationelle Redoxpotentiale bei 25°. I. Thionin, II. Methylenblau. Die extremsten gemessenen Potentialwerte (gestrichelte Linien) sind: 1. *o-Cl*-System, $(Ox)/(Red) = 9$, in 1 norm. *HCl*, $E' = +0{\cdot}517$ Volt. 2. *p-CH_3*-System, $(Ox)/(Red) = 1/9$, in einer 0·1 mol. Essigsäure-*Na*-Acetatpufferlösung, $p_H = 4{\cdot}6$, $E' = +0{\cdot}390$ Volt. Gleichgewichtseinsteller in beiden Fällen war Methylenblau.

Veränderungen im Molekül außerhalb der „funktionellen Gruppe“. Wird man auch hier dieselbe Beeinflussung der Geschwindigkeiten finden, mit anderen Worten ist es nur die Potentialdifferenz der reagierenden Systeme, die einige Bedeutung hat, oder liegen die Verhältnisse anders? Diese Fragen sind von größter Wichtigkeit für das Verständnis der katalytischen Wechselwirkungen von diesen Farbstoffen mit reaktionsträgen Wasserstoffdonatoren, die in der biologischen Forschung eine so große Rolle spielen.

Obwohl die hier erhaltenen Resultate nicht in allen Punkten ganz klar sind, zeigen sie doch mit überzeugender Deutlichkeit, daß tatsächlich nur die eine Reaktion, und zwar die Farbstoffreduktion, in höherem Maße von der Redoxpotentialdifferenz

abhängt, und die Änderung ist in erster Näherung dieselbe, einerlei wenn wir das Potential des einen oder anderen Redoxsystems ändern. Die Änderung des anderen Prozesses, die Dehydrierung von Leukomethylenblau (AH_2) durch eine der Verbindungen (B): $XArN{:}NSO_3^-$ ist — wenn überhaupt vorhanden — bei weitem nicht so ausgeprägt.

Es hat also den Anschein, als müsse die Konstitution der funktionellen chromophoren Gruppe des Wasserstoffacceptors eine entscheidende Rolle für die dunkelchemische Reaktivität spielen, und das ist ja auch durchaus plausibel. Besitzt doch die intensiv blaue Farbstofflösung schon in sehr niedrigen Konzentrationen (10^{-5} bis 10^{-4} Mol/Liter) eine große Reaktivität, während der andere schwach gelb gefärbte Wasserstoffacceptor[1]) bei Zimmertemperatur auch in wesentlich höheren Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-2} Mol/Liter) sehr widerstandsfähig ist, selbst gegen starke Reduktionsmittel wie das Titantrichlorid. Besonders scharf treten die Gegensätze hervor, wenn wir die beiden Dunkelreaktionen: $A + BH_2 \rightleftarrows AH_2 + B$, wo ($A$) und ($AH_2$) $= 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter und (B) und (BH_2) $= 1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter sind, durch potentiometrische Messungen mit Hilfe einer blanken Platin- oder Goldelektrode in 0·001 norm. HCl verfolgen. Die blanke Metallelektrode in der luftfreien BH_2-Lösung zeigt vor dem Zusatz von A ein etwas unbestimmtes, ziemlich negatives Potential, das nach der Mischung sofort auf einen um einige Zehntel Volt positiveren Wert emporspringt, entsprechend dem Konzentrationsverhältnis im $A - AH_2$-System, und nimmt dann im Laufe der Reaktion allmählich exponentiell mit der Zeit ab. Bei der umgekehrten Reaktion, wo das Elektrodpotential ja ebenfalls vom $A - AH_2$-System beherrscht wird, geht die Potentialvariation in entgegengesetzter Richtung.

Durch Lichtabsorption im blauen und violetten Spektralgebiete (z. B. $\lambda = 436$ und $405\ m\mu$) wird das Azochromophor aktiviert, und man erhält bei Gegenwart von Leukomethylenblau in einer wesentlich kleineren Konzentration (1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) als derjenigen des absorbierenden Photoaktors ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) eine mit konstanter Geschwindigkeit verlaufende Lichtreaktion mit einer Quantenausbeute von rund 0·2[2]), was sehr interessant ist. Das zeigt uns nämlich, daß der nichtabsorbierende Komponent einer Photoreaktion

[1]) Vgl. die Absorptionsspektren, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 176.

[2]) Unveröffentlichte Messungen in Prof. Winthers Laboratorium in Kopenhagen.

in einer erheblich niedrigeren Konzentration als diejenige des Absorbators vorhanden sein kann, ein Fall, der in Lösung wohl bisher kaum untersucht ist.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zurück zu den Dunkelreaktionen zwischen den substituierten Phenylhydrazinsulfonaten und Methylenblau. Die Geschwindigkeitskonstanten (k_1) wurden durch Messung der Halbierungszeiten (τ_1) der Farbstoffentfärbung unter pseudomonomolekularen Reaktionsbedingungen visuell-colorimetrisch studiert [1]. Die Ausgangskonzentration des Farbstoffes war $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter, während diejenige der anderen Reaktionskomponente $1 \cdot 10^{-3}$ MolLiter war (für die *o-Cl*-Verbindung, die am langsamsten reagiert, $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter). Dadurch wurden meßbare Geschwindigkeiten für sämtliche Reaktionen bei 20° in 0·010 norm. *HCl* erreicht. Wie aus der Tabelle 2 und Figur 2 ersichtlich ist, wächst die Konstante $k_1 = \ln 2/(BH_2) \cdot \tau_1 = 0{\cdot}69/(BH_2) \cdot \tau_1$ um etwa 2·5 Zehnerpotenzen bei einer Abnahme des Redoxpotentials des Wasserstoffdonatorsystems um 0·075 Volt von $+0{\cdot}490$ Volt für das *o-Cl*-System bis 0·415 Volt für das p-CH_3-System.

Tabelle 2. Halbwertszeiten (τ) und Geschwindigkeitskonstanten (k) in 0·010 norm. *HCl* bei 20°.

System	τ_1 Min.	k_1	τ_2 Min.	k_2
o-Cl	33	2·1	22	6·3
m-Cl	37	19	17	8
p-Cl	13	53	12	12
Unsubstit.	11	63	18	7·6
o-CH_3	15·5	45	34	4·1
m-CH_3	4·4	160	14	10
p-CH_3	1	700	—	10[2])

Methylenblau- bzw. Leukomethylenblaukonzentration: $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. Hydrazin- bzw. Diazosulfonatkonzentration: $1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter (für das *o-Cl*-substituierte Hydrazinsulfonat: $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter).

Ebenso wie für die Reaktion des unsubstituierten Phenylhydrazinsulfonats mit Methylenblau entspricht dies einer Änderung der Geschwindigkeitskonstante um 1 Zehnerpotenz bei einer Verschiebung des Redoxpotentials um 0·03 Volt. Es soll jedoch sofort hervorgehoben

[1]) Vgl. Holst, G., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 284. [2]) Für das p-CH_3-System wurde k_2 wegen der ungünstigen Lage des Gleichgewichtes aus der elektrochemisch ermittelten Gleichgewichtskonstante (Tabelle 1) berechnet.

werden, daß die tatsächlichen Verhältnisse nicht so einfach zu liegen schienen, wie auch aus der Fig. 2 hervorgeht, wo die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in logarithmischem Maßstabe als Funktionen der Redoxpotentialdifferenz graphisch dargestellt sind. Vielmehr machen sich gewisse rein konstitutive Individualitäten innerhalb der Substitutionsreihen bemerkbar. Die Messungen besitzen leider nicht die erforderliche Genauigkeit, um eine Diskussion dieser Faktoren zu erlauben, sei es, daß durch die nähere oder fernere Lage der polaren Substituenten im Verhältnis zur funktionellen Gruppe die Aktionskonstanten eine sukzessive Änderung erleiden.

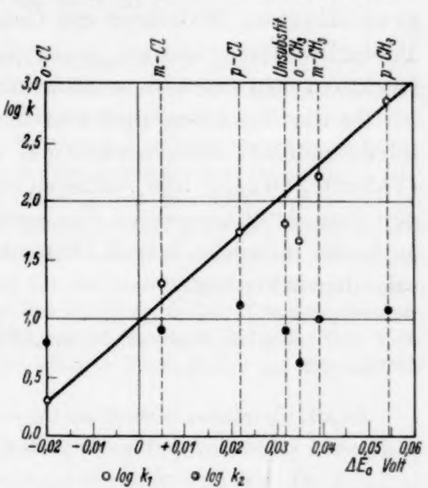


Fig. 2. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen: $A + BH_2 \underset{(k_2)}{\overset{(k_1)}{\rightleftarrows}} AH_2 + B$ als Funktion der Redoxpotentiadifferenz der reagierenden Systeme.

Die umgekehrten Reaktionen zwischen dem Leukofarbstoff (AH_2) und den substituierten Diazosulfonaten (B) haben Halbierungszeiten (τ_2) und Geschwindigkeitskonstanten (k_2), die, we aus der Tabelle 2 und Fig. 2 ihervorgeht, keine ausgeprägte Variation mit der Potentialdifferenz zeigen. Dagegen scheinen auch hier gewisse konstitutive Veränderungen innerhalb der Substitutionsreihen vorzuliegen.

Die Beziehungen zur Dimrothschen Theorie.

Zum Schluß nur einige Worte über die Beziehungen dieser Reaktionen zu den von O. Dimroth[1]) untersuchten reversiblen Hydrierungs-Dehydrierungsprozessen. Bei diesen fanden die Geschwindigkeitsändeurngen mit der Redoxpotentialdifferenz zu etwa demselben Betrag in beiden Richtungen statt („kinetische Symmetrie"), und betrug (logarithmisch) etwa die Hälfte der hier für die Farbstoffhydrierung gefundenen, was von Dimroth als eine Änderung der Aktivierungsenergie um den halben Betrag der freien Energieänderung gedeutet wurde. Ich möchte nun die Vermutung aus-

[1]) Dimroth, O., Z. angew. Ch. **46** (1933) 571 bis 576.

sprechen, daß dieser Grenzfall und somit die Konstante DIMROTHs rein statistisch zu bewerten ist, und zwar derart, daß man bei der Untersuchung einer hinreichend großen Anzahl verschiedener Redoxprozesse vom Typus: $A + BH_2 \rightleftarrows AH_2 + B$, wobei die Einzelpotentiale der reagierenden Systeme sich über ein großes Potentialbereich (z. B. 0·5 Volt) verteilen, und wo solche extreme Reaktionen wie die hier untersuchten weniger ins Gewicht fallen, zu einem statistischen Mittelwert der Geschwindigkeitsänderungen mit der Potentialdifferenz kommt, wobei die Wahrscheinlichkeiten in beiden Reaktionsrichtungen etwa dieselben werden.

In der Tat fallen auch einzelne Reaktionen in den Reihen DIMROTHs ziemlich stark heraus und die sogenannten Küpenfarbstoffe (Thiazine, Oxazine usw.) nehmen durch ihre große Reaktivität unter den Wasserstoffacceptoren eine Sonderstellung ein, wie unter anderem auch die Versuche von K. WEBER[1]) über ihre Hemmungswirkung sehr deutlich zeigen.

---

[1]) WEBER, K., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 363 bis 371; (A) **172** (1935) 459 bis 469.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Anorg. physikal.-chem. Abteilung.
Juli 1937.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 37. 1200.

Adsorptionsuntersuchungen mit *Ra*-Emanation.

Von

W. Siebert.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 7. 37.)

Die vorliegende Arbeit bringt Untersuchungen der Adsorption binärer Gasgemische an Kieselgel, wobei die eine Komponente stets *Ra*-Emanation ist; die andere Komponente des Gemisches ist das jeweilige Begleitgas der Emanation: *Ne*, *A*, *Kr*, Luft, CH_4, C_2H_4, N_2O, CO_2. Es zeigt sich ein bemerkenswert einfacher Zusammenhang in der Größe der Adsorption der gegenüber dem Begleitgas in sehr geringer Konzentration vorhandenen Emanation mit den Siedepunkten der jeweiligen Begleitgase. Es werden ferner Beobachtungen über das Verhalten des als Adsorbens benutzten Kieselgels, insbesondere seine (katalytische) Einwirkung auf Äthylen mitgeteilt. Als ein Beispiel für die praktische Anwendung der benutzten Adsorptionsmethode wird kurz das Ergebnis einiger Oberflächenuntersuchungen an Farbstoffpulvern erwähnt. Schließlich wird ein gegen das Meßverfahren gemachter Einwand auf Grund direkter Nachprüfung als unzutreffend erwiesen.

Ein zur Untersuchung von Adsorptionserscheinungen besonders geeignetes Gas ist die *Ra*-Emanation; einmal, weil sie als Edelgas keinerlei chemische Bindungen erwarten läßt, dann auch, weil man mit Partialdrucken so niedriger Größenordnung arbeiten kann wie sonst bei keinem anderen Gas. Somit kann die Emanationsmessung, zumal wegen ihrer hohen Empfindlichkeit, zur Untersuchung aller die Adsorption und Oberflächeneigenschaften betreffenden Fragen mit großem Nutzen herangezogen werden.

Emanationsadsorptionsmessungen wurden schon früher mehrfach durchgeführt, so z. B. von Hahn und Biltz zum Studium der Oberflächenerscheinungen fein verteilter fester Körper[1]). Die Emanationsmethodik wurde insbesondere von A. Becker und K. H. Stehberger zu einem einwandfreien Meßverfahren entwickelt[2]).

Die vorliegende Arbeit will nun dieses in einigen Punkten noch ausgebaute Verfahren benutzen, um bei festgehaltenem Adsorbens

[1]) Hahn, O. und Biltz, M., Z. physik. Chem. **126** (1927) 323. Vgl. ferner u. a. Olujic, J., Jb. Radioakt. u. Elektr. **15** (1918) 163. Mohr, Ann. Physik **51** (1916) 549. Francis, M., Kolloid-Z. **59** (1932) 292. [2]) Becker, A. und Stehberger, K. H., Ann. Physik (5) **1** (1929) 529.

die bisher wenig geklärte Frage der Adsorption von Gasgemischen zu untersuchen durch Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten der *Ra*-Emanation in Abhängigkeit vom jeweiligen Begleitgas. Des weiteren werden durch Vergleich des Adsorptionskoeffizienten der *Ra*-Emanation bei verschiedenen technischen Pulvern Aussagen über deren Oberflächeneigenschaften gewonnen (siehe Anhang).

Adsorption binärer Gasgemische an Kieselgel.

Die Untersuchung der Adsorption von Gasgemischen an festen Körpern hat bisher wenig befriedigende, zum Teil widerspruchsvolle Ergebnisse gebracht. Es handelt sich im wesentlichen um die Frage, ob sich die einzelnen Komponenten eines Gasgemisches bei der Adsorption so verhalten, als ob sie allein da wären, d. h. also, ob jedes Gas lediglich entsprechend seinem Partialdruck adsorbiert wird, oder ob eine gegenseitige Beeinflussung stattfindet in dem Sinne, daß das eine Gas vom anderen verdrängt wird oder umgekehrt, daß die Adsorptivmoleküle der verschiedenen Komponenten eine gegenüber der Einzeladsorption vergrößerte Adsorption einer bestimmten Komponente bewirken.

In der Tat sind alle drei Fälle im Experiment beobachtet worden. So gibt z. B. Neutard[1]) an, daß O_2 und H_2 im Gemisch genau so adsorbiert werden, wie wenn jedes Gas für sich allein vorhanden wäre (Adsorptionstemperatur $-20°$ C, bei Drucken von 100 bis 760 mm *Hg*). Als Beispiele für Verdrängung seien Untersuchungen genannt von Lambert und Peel[2]) über die Adsorption eines Gemisches von O_2 und N_2 an Kieselgel (bei 0° C und Drucken bis zu 1 Atm.); es zeigt sich, daß bei der Gemischadsorption insgesamt weniger adsorbiert wird als einzeln. Das umgekehrte Verhalten ergaben Versuche von Magnus und Roth[3]) über die Gemischadsorption von CO_2 und H_2. Bei kleinen Partialdrucken ergab sich Proportionalität der adsorbierten Wasserstoffmenge mit dem Druck. Verschob man aber das Verhältnis zwischen CO_2 und H_2 immer mehr zugunsten des H_2, so hörte eine weitere Zunahme der adsorbierten Wasserstoffmenge auf, fiel schließlich sogar wieder ab; hieraus könnte man schließen, daß die Anwesenheit von CO_2 die Adsorption des H_2 begünstigt und daß es nicht statthaft ist, die Beein-

---

[1]) Neutard, G., Diss., Heidelberg 1933. [2]) Lambert und Peel, Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 205. [3]) Magnus und Roth, Z. anorg. allg. Chem. **150** (1926) 311.

flussung der Adsorptivmoleküle untereinander zu vernachlässigen. Untersuchungen von DAMKÖHLER[1]) nach einer dynamischen Methode über die Adsorption von N_2—Ar-Gemischen an Kieselgel und Noritkohle (bei Temperaturen zwischen —183° und —110° C und Drucken von 100 bis 700 mm *Hg*) brachten uneinheitliche Ergebnisse, indem z. B. bei kleinen Konzentrationen des N_2 in der Gasphase N_2 bevorzugt adsorbiert wird, bei größerer Konzentration von N_2 dagegen wird Ar bevorzugt adsorbiert. Geht man zu höheren Temperaturen, so verschwindet der Wendepunkt und N_2 wird durchgehend stärker adsorbiert als Ar. Bei Noritkohle ergab hier die Vorgabe von CO_2 eine Verminderung der Stickstoffadsorption.

Ebenso wie bei der Einzeladsorption von Gasen fand man in einigen Fällen, daß Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit der Gase parallel gehen[2]). Für Einzelgase hat O. SCHMIDT gezeigt[3]), daß sich bei Kieselgel und Chabasit ein Anstieg der sorbierten Mengen (bei 760 mm *Hg*) mit den Verdampfungswärmen des betreffenden Adsorptivs ergibt; desgleichen fand SEELIGER[4]), daß die von verschiedenen Gasen an Chabasit sorbierten Mengen mit den kritischen Temperaturen ansteigen, die in einfacher Beziehung zum normalen Siedepunkt und damit wieder zu den Verdampfungswärmen stehen.

Nach den theoretischen Auffassungen LANGMUIRS[5]) wäre für die Adsorption von Gasgemischen zu erwarten[6]), daß im Gebiet kleiner Dichten jedes Gas so adsorbiert wird, als ob es allein da wäre, eine gegenseitige Verdrängung würde nicht stattfinden, daß dagegen bei erheblichem Überwiegen des einen Gases die Gase nicht mehr so adsorbiert werden, als ob sie allein da wären, sondern eine gegenseitige Beeinflussung, eine Verdrängung, stattfindet.

Es ist daher von Interesse, bei der Adsorption von binären Gasgemischen gerade den Fall zu untersuchen, daß der Partialdruck der einen Komponente im Verhältnis zur anderen sehr klein ist,

---

[1]) DAMKÖHLER, G., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 69. [2]) Ebendort; in dieser Arbeit sind auch einige Ausnahmen aufgeführt, so unter anderem Mischadsorption von SO_2-Butan und SO_2-CH_3Cl an Titaniagel nach KLOSKY, S. und WOO, L. P. L., J. physic. Chem. **32** (1928) 1387, CO-O_2 an Kieselgel nach MARKHAM, E. C. und BENTON, A. F., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 497, C_2H_4-CO_2 nach LORENZ und WIEDBRAUCK, Z. anorg. allg. Chem. **143** (1925) 268. [3]) SCHMIDT, O., Z. physik. Chem. (A) **133** (1928) 263. [4]) SEELIGER, Physik. Z. **22** (1921) 565. [5]) LANGMUIR, I., J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 1361. [6]) Vgl. etwa DOHSE und MARK, Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik III, 1, 2. Abschn., S. 97 oder HÜCKEL, E., Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928. S. 217.

wie dies in ausgesprochenem Maße bei Verwendung der *Ra*-Emanation als eine Komponente zusammen mit einem normalen Begleitgas als zweite Komponente der Fall ist.

Es wird im wesentlichen die Frage zu untersuchen sein, ob und gegebenenfalls in welcher Weise der Adsorptionskoeffizient der *Ra*-Emanation abhängig ist von Art und Druck des verwendeten Begleitgases. Daraus läßt sich dann schließen, ob bei den vorgegebenen Konzentrationsverhältnissen (entsprechend der theoretischen Betrachtung) eine Verdrängung des einen Adsorptivs durch die andere Komponente stattfindet und in welcher Weise das geschieht.

Meßverfahren.

Eine geeignete Menge *Ra*-Emanation wird in einem Adsorptionsgefäß mit dem adsorbierenden Material in Berührung gebracht. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes zwischen Gas im überstehenden Luftraum und dem vom Material adsorbierten Gas wird der überstehende nicht adsorbierte Teil der Emanation im bekannten Beckerschen Emanometer[1]) gemessen, dann die adsorbierte Emanation ausgetrieben und in gleicher Weise gemessen.

Apparatur und Meßgang.

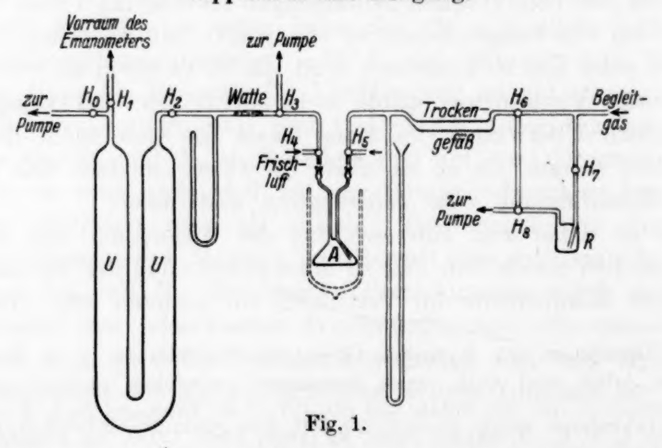


Fig. 1.

Nachdem das Adsorptionsgefäß A (siehe Fig. 1) mit dem Adsorbens (körniges Kieselgel) beschickt ist, wird zunächst die gesamte Apparatur bis zum Hahn H_8 evakuiert (Druck p_0); die Emanation

[1]) Becker, A., Strahlentherapie **15** (1923) 365. Z. Physik **21** (1924) 304.

wird von einem *Ra*-Trockenpräparat geliefert, das in dem evakuierbaren Gefäß R untergebracht ist. R kann über H_8 evakuiert, über H_7 mit dem gewählten Begleitgas gefüllt und über H_8 und H_6 mit der Adsorptionsapparatur in Verbindung gebracht werden. Nach Abschluß von A bei H_4 und H_5 wird über $H_{8,6}$ das Adsorptiv zunächst in ein Trockengefäß mit P_2O_5 geleitet; nachdem das Gas-Emanationsgemisch einige Zeit dort verblieben ist, wird es langsam über H_5 nach A geführt. Nach Einstellung eines Druckes b wird auch H_5 geschlossen.

Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wird nun H_4 kurze Zeit zum Druckausgleich zwischen A und dem Volumen des U-Rohres bis $H_{0,1}$ geöffnet (Ausgleichsdruck p_a); dadurch wird ein bestimmter, aus den Druckangaben b, p_o, p_a berechenbarer Bruchteil der nicht adsorbierten Emanation in das U-Rohr übergeführt[1]). Dieser Teil der nicht adsorbierten Emanation wird dann durch bei H_4 nachströmende, in einigen Trockengefäßen gut getrocknete Frischluft in den Vorraum und von da in den Meßraum des Emanometers geführt (Ablesung am Elektrometer: u Skalenteile als Maß der Emanationsmenge).

Durch einen ganz langsam durch A streichenden Frischluftstrom von H_5 her wird nun bei Erhitzen sowohl der Rest der überstehenden nicht adsorbierten Emanation als auch die vom Material adsorbierte Emanation ausgetrieben, im U-Rohr gesammelt und ebenfalls im Emanometer gemessen (Ausschlag: w Skalenteile).

Auswertung.

Aus den Druckangaben b, p_o, p_a läßt sich das Volumenverhältnis f des Raumes U-Rohr bis H_4 zum Volumen des Adsorptionsgefäßes A und damit der beim Druckausgleich entnommene Teil der Emanation berechnen. Der nicht adsorbierten Emanation entsprechen dann $(u + u/f)$ Skalenteile, der adsorbierten $(w - u/f)$ Skalenteile. Als Maß für die Adsorptionsfähigkeit ist nun der Adsorptionskoeffizient α definiert als das Verhältnis der Konzentrationen der adsorbierten Emanation (bezogen auf 1 g Adsorbens) und der nicht adsorbierten Emanation (bezogen auf 1 cm³), d. h.

$$\alpha = \frac{w - u/f}{m_{\mathrm{g}}} : \frac{u + u/f}{A_{\mathrm{cm^3}}} = \frac{w - u/f}{u + u/f} \cdot \frac{U_{\mathrm{cm^3}}}{m_{\mathrm{g}} \cdot f},$$

da[2]) $A = U/f$, U das bei allen Messungen gleichbleibende Volumen des U-Rohres bis H_4 und m die Menge Adsorbens in Gramm bedeutet.

---

[1]) Vgl. hierzu S. 183 ff. [2]) Wobei A das Gesamtvolumen des Adsorptionsgefäßes, vermindert um den vom Adsorbens eingenommenen Raum darstellt.

Austreiben der adsorbierten Emanation.

Das Austreiben der adsorbierten Emanation geschieht so, daß bei Erhitzung auf die eingestellte Temperatur (elektrischer Heiztopf mit Vertexthermometer und Relais) durch einen ganz langsam durch das Adsorptionsgefäß streichenden gut getrockneten Frischluftstrom das Konzentrationsgefälle dauernd zuungunsten der Emanation verschoben und so schließlich die gesamte adsorbierte Emanation aus dem Adsorbenten entfernt[1]) und in dem zuvor evakuierten U-Rohr angesammelt wird. Direkte Nachprüfung bestätigte, daß auf diese Weise, selbst bei Zimmertemperatur, die adsorbierte Emanation innerhalb der Versuchsgenauigkeit vollständig wiederzugewinnen war.

Adsorbens. — Während bei den Oberflächenuntersuchungen (siehe Anhang) bei gleichem Adsorptiv verschiedene Adsorbentien (feinkörnige Pulver) auf ihre Adsorptionseigenschaften untersucht werden, bleibt hier das Adsorbens für alle Messungen das gleiche, das Adsorptiv dagegen wird durch Wahl anderer Begleitgase für die *Ra*-Emanation jeweils variiert. Als adsorbierender Körper fand körniges glasiges Kieselgel Verwendung der gleichen Art wie das von A. Becker zu seinen Messungen benutzte[2]). Der Entwässerungsgrad und die Adsorptionsfähigkeit des Gels wurde durch genaues Einhalten der Ausheiztemperaturen (250° C) bei allen Messungen stets konstant gehalten[3]), was durch Kontrollmessungen dauernd nachgeprüft wurde. Somit konnte für alle Messungen die gleiche Gelprobe verwendet werden[4]).

Adsorptiv. Als Adsorptiv kamen binäre Gasgemische zur Verwendung, deren eine Komponente stets *Ra*-Emanation, die andere nacheinander die Begleitgase Luft, Ne, Kr[5]), CH_4, CO_2, N_2O, Ar, C_2H_4 waren. Der Druck der Begleitgase bei der Adsorption betrug stets 1 Atm. In einigen Fällen wurden auch Messungen bei $^1/_4$ Atm. durchgeführt. Die Gase wurden Bomben entnommen und nach Reinigung[6]) in Gaswaschflaschen über konz. H_2SO_4 und Trocken-

[1]) Vgl. Becker, A. und Stehberger, K. H., loc. cit., S. 2 unter 2. [2]) Becker, A., loc. cit., S. 2 unter 2, dort nähere Angaben über das Gel. [3]) In Übereinstimmung z. B. mit Magnus und Kieffer, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929) 215, die ebenfalls bei Entgasungstemperaturen von 300° C bei Kieselgel unverändertes Adsorptionsvermögen finden. [4]) Lediglich bei N_2O und C_2H_4 zeigten sich Änderungen, vgl. S. 180. [5]) Es stand Kr mit einer Beimengung von 5·8% Xe zur Verfügung. [6]) Nach Moser, L., Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart.

gefäße mit P_2O_5 über H_7 nach R bzw. über H_6 direkt in die Apparatur eingeführt. Das Adsorptivgemisch wurde erhalten, indem nach mehrmaliger Spülung mit dem gewählten Begleitgas R evakuiert, dann mit dem Begleitgas gefüllt und nach Abschluß zur Neubildung der Emanation aus dem Trockenpräparat einige Zeit sich selbst überlassen wurde.

Meßgang.

Die Gesamtmessung verläuft nun folgendermaßen: das Adsorptionsgefäß mit dem Gel wird vor jedem Versuch bei einer Temperatur von 250° C einige Zeit fortwährend evakuiert und mit dem gewählten Begleitgas durchgespült[1]). Danach bleibt das Adsorptionsgefäß, mit dem Begleitgas bis Atmosphärendruck gefüllt, einige Stunden stehen. Nach erneuter Evakuierung wird dann das Adsorptionsgemisch, das, aus R entnommen, im Trockengefäß einige Zeit verblieb, über H_5 nach A eingelassen, so daß dann bei einer Temperatur von $-80°$ C die Adsorption erfolgt. Der weitere Gang der Messung mit Entnahme des nicht adsorbierten Teiles des Adsorptivs und Austreiben usw. erfolgt wie zuvor angegeben[2]).

Es wurden mit jedem Begleitgas stets eine Reihe von Messungen zum Ausgleich kleiner Schwankungen vorgenommen. Jeweils nach Beendigung einer solchen Meßreihe erfolgte eine Kontrollmeßreihe mit Luft bzw. einem Edelgas (*Ne*, *Kr*) als Begleitgas, um etwaige Änderungen des Gels sofort feststellen zu können.

Ergebnisse.

In den folgenden Tabellen ist nicht der Adsorptionskoeffizient α der *Ra*-Emanation angegeben, sondern der Einfachheit halber die Größe[3]) $\beta = \alpha \cdot m/A$, da die Menge des Gels ($m = 4{\cdot}943$ g) und das Volumen des Adsorptionsgefäßes A (100 cm³) bei allen Messungen gleich blieben. Die Adsorptionstemperatur betrug stets $-80°$ C, der Druck, wo nichts anderes bemerkt, 1 Atm. Die einzelnen Meßwerte sind in der zeitlichen Aufeinanderfolge der Messungen angegeben.

[1]) Selbstverständlich wurde auch die gesamte Apparatur bis H_4 einschließlich Trockengefäß, Manometer usw. gründlich mit dem gewählten Begleitgas zuvor gespült. [2]) Eine Beeinträchtigung der Emanationsmessung im Emanometer durch das Vorhandensein weiterer Gase außer Luft kommt nicht in Betracht; denn es wird jede zu messende Emanationsmenge mit Luft nach U, Vorraum und Meßraum gespült; diese Volumen betragen zusammen etwa 8 Liter, das Volumen von A etwa 100 cm³; es ist also eine Beimengung von weniger als 1·3% Fremdgas zum üblichen Emanations-Luftgemisch im Meßraum des Emanometers vorhanden. [3]) Vgl. S. 173.

Gelprobe 1[1].

Tabelle 1.

Begleitgas (Druck 1 Atm.)	β	Mittel
Luft[2])	16·94	16·94
Ne	23·58 22·22 24·38	23·40
Kr	11·20 10·80 9·85 10·90	10·69
CH_4	10·83 10·28 10·77 11·36	10·81
CO_2	0·24 0·56 0·37	0·39

Gelprobe 2.

Tabelle 2.

Begleitgas (Druck 1 Atm.)	β	Mittel
N_2O	1·83 1·50 1·41	1·58
Kr	15·00 15·55	15·28
Ne	31·65 35·00 31·50	32·72
Ar	19·30 22·21 22·12	21·21
Luft	23·74 26·07 28·69 26·85 25·30	26·13
CO_2	0·42 0·45	0·44

Bemerkenswert ist das Begleitgas N_2O; die im Anschluß an die Messungen mit N_2O durchgeführten Kontrollmessungen (Luft,

[1]) Es handelt sich bei Gel 1, 2 und 3 um die gleiche Menge Gel, bei 1 und 2 auch um die gleiche Probe, deren Adsorptionsfähigkeit jedoch verschieden ist (vgl. S. 180). [2]) Mittelwert aus 25 Einzelmessungen.

Kr) zeigten, daß sich die Adsorptionsfähigkeit der ursprünglichen Gelprobe 1 nach dem Behandeln mit N_2O erhöht hatte. Es wurde nun diese Gelprobe erhöhter Adsorptionsfähigkeit beibehalten und weiter als Adsorbens benutzt (bezeichnet als Gelprobe 2). Wie zuvor wurden nach jedem weiteren Begleitgas Kontrollmessungen eingeschaltet, die zeigten, daß die nunmehr vorhandene Adsorptionsfähigkeit des Gels weiterhin gleichblieb.

Mit der Gelprobe 2 wurden nun auch einige Messungen durchgeführt, bei denen der Druck des Begleitgases $^1/_4$ Atm. betrug; zum Vergleich sind in Tabelle 3 noch die entsprechenden Werte für 1 Atm. aus Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 3.

Begleitgas	β	
Druck des Begleitgases	1 Atm.	$^1/_4$ Atm.
Ne	32·73	33·20
Kr	15·28	14·95
N_2O	1·58	3·76
CO_2	0·44	1·34

Im Anschluß hieran wurde noch C_2H_4 als Begleitgas untersucht; es trat jedoch nach dem Ausheizen eine Braun- bis Schwarzfärbung des Gels auf[1]), die also Veränderungen des adsorbierenden Körpers anzeigte. Auch bei einer neu eingefüllten Gelprobe (gleiche Menge wie zuvor) trat diese mit dem Ausheizen mit C_2H_4 zunehmende Färbung ein; es wurden damit eine Anzahl Messungen mit C_2H_4 (und Ne) durchgeführt bei 1 und $^1/_4$ Atm. Druck (Tabelle 4).

Gelprobe 3.

Tabelle 4.

Begleitgas	β	
Druck des Begleitgases	1 Atm.	$^1/_4$ Atm.
Ne	30·03	—
	29·83	—
C_2H_4	1·88	
		2·31
	2·24	
		2·36
	2·02	
	1·70	
	1·94	
Ne	27·70	
	29·60	

[1]) Vgl. S. 180.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus den Tabellen 1, 2 und 4 folgt ganz eindeutig, daß die Adsorptionsgröße β und damit der Adsorptionskoeffizient α der *Ra*-Emanation vom gewählten Begleitgas abhängig ist[1]). Dies kann man so erklären, daß je nach der Art des Begleitgases eine verschieden starke Verdrängung der *Ra*-Emanation bei der Adsorption stattfindet. Daß überhaupt eine Verdrängung des in sehr geringer Konzentration vorhandenen Gases durch die bedeutend stärker vertretene andere Komponente des binären Gemisches vorhanden ist, stimmt gut überein mit den aus den LANGMUIRschen Vorstellungen hergeleiteten theoretischen Betrachtungen für diese Konzentrationsverhältnisse.

Bevor auf weitere Gesichtspunkte dieser Verdrängung eingegangen wird, sei noch kurz hingewiesen auf die aus Tabelle 1 ersichtliche fast genaue Übereinstimmung der Adsorptionsgrößen β bei *Kr* und CH_4 als Begleitgas. Diese beiden Gase, das Edelgas *Kr* und das „Pseudoedelgas" CH_4 verhalten sich demnach in der Verdrängung bei der Emanationsadsorption vollkommen gleichartig. Dies könnte als eine weitere Bestätigung der auch sonst beobachteten auffallenden Ähnlichkeit von CH_4 und *Kr* angesehen werden[2]).

Man kann nun einen sehr einfachen Zusammenhang in der Größe der Verdrängung bei der Emanationsadsorption mit Eigenschaften des Begleitgases erkennen, wenn man die Adsorptionskoeffizienten der Emanationsadsorption aufträgt in Abhängigkeit von den Siedepunkten der Begleitgase (Fig. 2).

Es sind hier die Adsorptionsgrößen β aus den Tabellen 1 und 2 angegeben, sowie die entsprechenden Größen aus Tabelle 3 (bei $^1/_4$ Atm. Druck des Begleitgases); zunächst erkennt man, daß, abgesehen von N_2O und CO_2, keine Abhängigkeit der β-Werte, d. h. der Emanationsadsorption, beim gleichen Begleitgas vom Druck vor-

[1]) Dies steht nicht in Widerspruch zu den Ergebnissen von A. BECKER und STEHBERGER (loc. cit., S. 2 unter 2), die bei H_2, N_2 und Luft als Begleitgas für *Ra*-Emanation keine wesentlichen Unterschiede für α gefunden hatten; einmal sind die Verhältnisse bei der Sorption von H_2 an Kohle ungeklärt, und dann unterscheiden sich Luft und N_2 bezüglich der Siedepunkte, die, wie weiter unten bemerkt, für die Größe der Verdrängung charakteristisch sind, nur wenig, so daß etwaige Unterschiede in der Tat nicht zu beobachten wären.

[2]) Vgl. GRIMMscher Hydridverschiebungssatz: Handbuch der Physik (GEIGER-SCHEEL) XXIV, 2, S. 982 ff.

handen ist[1]). Für N_2O sind noch die bei Gel 2 beobachteten auf Gel 1 umgerechneten β-Werte[2]) für 1 und $^1/_4$ Atm. Druck angegeben, sowie bei CO_2 die auf Gel 1 umgerechneten β-Werte für $^1/_4$ Atm. Druck, desgleichen aus Tabelle 4 für C_2H_4.

Wie man sieht, liegen nun die β-Werte sowohl bei Gel 1 als auch bei Gel 2 recht befriedigend auf einer Geraden[3]), die bei N_2O und CO_2 die β-Werte für $^1/_4$ Atm. Druck enthält, während die entsprechenden Werte für 1 Atm. bei diesen Gasen unterhalb der Geraden liegen.

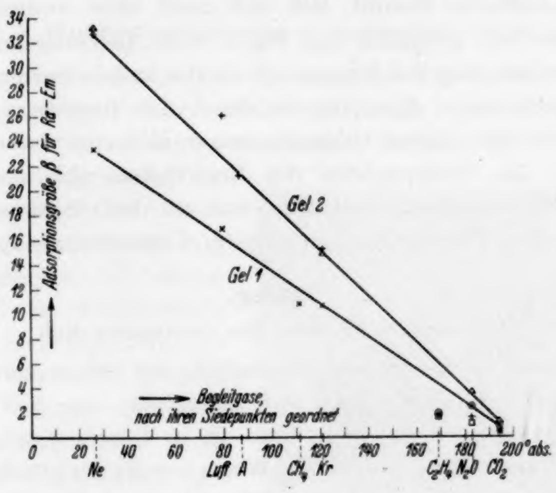


Fig. 2.

× Gel 1 (Druck des Begleitgases: 1 Atm.).
+ Gel 2 (Druck des Begleitgases: 1 Atm.).
△ Gel 2 (Druck des Begleitgases: $^1/_4$ Atm.).
⊙ Auf Gel 1 zurückgerechneter Wert (für $^1/_4$ Atm. Druck des Begleitgases).
⊡ Auf Gel 1 zurückgerechneter Wert (für 1 Atm. Druck des Begleitgases).

Diese Tatsache, daß bei N_2O und CO_2 bei $^1/_4$ Atm. Druck die Emanationsadsorption wesentlich größer ist als bei 1 Atm., in stärkerem Maß bei CO_2 als bei N_2O, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen bei diesen Gasen Kapillarkondensation eingetreten ist, wie aus den

[1]) In guter Übereinstimmung mit A. Becker (loc. cit., S. 2 unter 2); auch Tabelle 4 zeigt, daß für C_2H_4 kein merklicher Unterschied in der Emanationsadsorption bei 1 und $^1/_4$ Atm. Druck des C_2H_4 besteht. [2]) Vgl. S. 180.
[3]) Abgesehen von β bei Luft (Gel 2) und C_2H_4; die C_2H_4-Werte jedoch sind wegen der chemischen Veränderungen unsicher.

bei den Messungen selbst gemachten Druckbeobachtungen und anderweitigen Erfahrungen zu schließen ist. Man muß dann annehmen, daß die Poren des Adsorbens mit dem Begleitgas in flüssiger (oder fester) Phase angefüllt werden und so die Emanation in ungleich stärkerem Maß verdrängen als bei gewöhnlicher Adsorption des Begleitgases. Ob nun die beobachtete Emanationsadsorption bei diesen Begleitgasen lediglich durch Adsorption am Adsorbens oder zusätzlich oder ausschließlich durch Lösung im adsorbierten oder kapillarkondensierten Begleitgas zustande kommt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen.

Es läßt sich jedenfalls aus Fig. 2 recht befriedigend erkennen, wie die Verdrängung der Emanation als der in sehr geringer Konzentration vorhandenen Komponente durch das Begleitgas als andere Komponente des binären Gasgemisches in einfacher, nahezu linearer Weise von den Siedepunkten des Begleitgases abhängt, also von dessen Kondensationseigenschaften, was mit den eingangs erwähnten diesbezüglichen Untersuchungen in guter Übereinstimmung steht.

Anhang.

1. Bemerkungen über das verwendete Gel.

Wie bereits erwähnt, war es möglich, das Gel in seiner Adsorptionsfähigkeit bei allen Gasen mit Ausnahme von N_2O und C_2H_4 konstant zu halten. Vergleicht man die in Tabelle 2 mit Gel 2 und in Tabelle 1 mit Gel 1 erhaltenen β-Werte jeweils der gleichen Begleitgase miteinander, so zeigt sich, daß sich die Adsorptionsfähigkeit (für *Ra*-Emanation) bei jedem entsprechenden Begleitgas von 1 nach 2 ziemlich genau um den gleichen Prozentbetrag geändert hat (vgl. auch die beiden Kurven in Fig. 2).

Worauf im einzelnen die Änderungen des Gels bei N_2O zurückzuführen sind, bliebe noch zu untersuchen. Bei C_2H_4 ist wohl am aktiven Gel, das hier als Katalysator wirkt, eine Abspaltung freien Kohlenstoffes eingetreten; die Kohlenstoffpartikelchen haben sich dann in den Poren des Gels festgesetzt, wodurch die sonst bei keinem der verwendeten Begleitgase aufgetretene zunehmende Braun- bis Schwarzfärbung zu erklären ist; der glasige körnige Charakter des Gels blieb dabei erhalten. Der Vergleich der in zeitlicher Reihenfolge der Messungen in Tabelle 4 angegebenen Adsorptionswerte β scheint darauf hinzuweisen, daß eine allmähliche Verringerung der Adsorption der *Ra*-Emanation durch zunehmende Verstopfung der Poren eintritt; möglicherweise wird bei weiterer Behandlung mit

C_2H_4 in der Wärme durch Vermehrung der Kohlenstoffablagerung dann wieder ein Anstieg der Adsorption eintreten (aktiviertes Gel). Überdies ließe sich das Absinken der Emanationsadsorption auch von vornherein so erklären, daß durch vergrößerte C_2H_4-Adsorption die Emanation in stärkerem Maße verdrängt würde. Die vor Behandlung mit C_2H_4 und danach durchgeführten Messungen mit *Ne* als Begleitgas (Tabelle 4) zeigen ebenfalls eine etwas verminderte Emanationsadsorption.

2. Oberflächenuntersuchung technischer Pulver.

Es wurde die Frage gestellt nach der Größe der Oberfläche feinster organischer Pulver, wie sie etwa in den organischen Pigmentfarbstoffen vorliegen, und dem Zusammenhang dieser Größe mit koloristischen Eigenschaften, z. B. der Deckkraft. Zur Untersuchung kamen Paare von Farbstoffpulvern, von denen jeweils bei im wesentlichen sonst gleichen Eigenschaften der eine Farbstoff größere Deckkraft besitzt, und eine Reihe von Farbstoffen nach abnehmender Deckkraft geordnet. Als eine von den Oberflächeneigenschaften abhängende und daher hierfür Aufschluß gebende Größe wird nun von jedem Pulver die Adsorptionsfähigkeit für *Ra*-Emanation (mit Luft als Begleitgas) gemessen und jeweils mit der anderen Komponente des betreffenden Paares bzw. der Reihe in Vergleich gesetzt.



Fig. 3.

Die Messung an derartigen Pulvern ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, die auf der großen Feinkörnigkeit bei geringem spezifischem Gewicht beruhen. Das Meßverfahren ist im wesentlichen das gleiche wie zuvor. Es wurde lediglich ein etwas anders geformtes Adsorptionsgefäß verwendet, das mittels einer kontinuierlichen Drehschüttelvorrichtung während der Adsorption und des Austreibens der

Emanation dauernd bewegt wurde, damit bei den äußerst eng gepackten Pulverteilchen nicht nur die oberste Schicht bei der Adsorption beteiligt war. Ihre Anordnung wird zusammen mit dem auf einer Schiene verschiebbaren Kühl- bzw. Heiztopf aus Fig. 3 ersichtlich.

Es wurden Adsorptionsmessungen bei Temperaturen von +18° und −54° C ausgeführt. Dabei zeigte es sich, daß die Adsorption an pulverisiertem Material infolge der größeren Oberfläche größer als bei gekörntem Material der gleichen Substanz war. Bei den beiden zur Untersuchung verwendeten Pulverpaaren, sowohl beim pulverisierten wie beim gekörnten Material, zeigte im Vergleich das deckende Material die kleinere Adsorption. Bei Reihenmessungen an zwei Farbstoffreihen Nr. 1 bis 6 und 1a bis 6a, die sich koloristisch so unterscheiden, daß jeweils mit steigender Nummer die Deckkraft abnimmt, ergab sich nebenstehendes Bild:

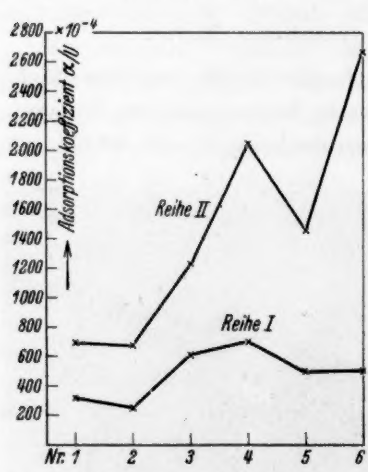


Fig. 4. Gang des Adsorptionskoeffizienten der Farbstoffreihen *I* und *II* mit abnehmender Deckkraft.

Man sieht, daß bei beiden Reihen der Gang des Adsorptionskoeffizienten mit der Deckkraft nicht ganz einheitlich ist, wenn auch hier im großen die Adsorption wie zuvor mit abnehmender Deckkraft zunimmt.

Des weiteren ergibt sich, daß die beiden Reihen in der Tendenz der Zu- oder Abnahme der Adsorption sehr gut übereinstimmen, wobei die II. Reihe, welche die durch ein Waschverfahren behandelten Substanzen der I. Reihe enthält, durchwegs größere Adsorptionswerte zeigt, die bis an die Größenordnung der Adsorption von Kieselgel herankommen. Es ist möglich, daß diese gesteigerte Adsorption bei II durch eine infolge Reinigung vergrößerte Oberfläche und Freilegung weiterer Adsorptionsstellen erklärt werden kann.

Eine ähnliche Steigerung der Adsorptionsfähigkeit konnte jeweils nach mehrmaligem Erhitzen der Pulver auf 100° C festgestellt werden.

Man wird dies wohl wie oben durch Reinigung der Oberfläche und Freilegung neuer Adsorptionszentren erklären können.

3. Einwand gegen das Meßverfahren.

Es sei schließlich noch im Zusammenhang mit den Farbstoffuntersuchungen das Ergebnis der Untersuchung eines gegen das Meßverfahren gemachten Einwandes mitgeteilt, daß eine Fälschung der Adsorptionskoeffizienten durch eine infolge des Druckausgleiches bei der Entnahme eines Teiles der überstehenden Emanation eintretende teilweise Desorption aus dem Adsorbens entstehen müßte[1]). Bereits A. Becker hatte bei seinen Adsorptionsuntersuchungen[2]) darauf hingewiesen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine solche Störung nicht eintreten könnte. Im folgenden wird gezeigt, daß sich auch durch direkte experimentelle Prüfung, soweit sie sich mit der vorstehenden Anordnung vornehmen läßt, keine die Versuchsgenauigkeit überschreitenden und die Ergebnisse fälschenden Störungen durch Desorption nachweisen lassen.

Zu diesem Zweck wurde der Druckausgleich nicht vollständig gegen das große Volumen des U-Rohres (1·7 Liter) vorgenommen, sondern gegen ein bedeutend kleineres Volumen, so daß nach diesem ersten Druckausgleich der Druck im Adsorptionsgefäß von anfänglich 1 Atm. nur auf etwa 0·70 Atm. gesunken war gegenüber sonst nach dem Druckausgleich auf etwa 0·12 Atm. Zudem vollzog sich diese erste Teilentnahme so schnell, daß eine Überführung von bereits etwa desorbierter Emanation aus dem Adsorptionsgefäß nach dem Entnahmevolumen unmöglich war. Nach dieser Entnahme wurde das Adsorptionsgefäß wieder abgeschlossen und nun nach variierten Wartezeiten der vollständige Druckausgleich gegen das U-Rohr vorgenommen.

Während dieser Wartezeiten nach der ersten Teilentnahme konnte nun eine teilweise Desorption entsprechend dem verringerten Partialdruck der Emanation im überstehenden Gasraum eintreten und diese aus dem Adsorbens freigewordene Emanation sich gleichmäßig im Gasraum verteilen, so daß bei dem restlichen Druckausgleich dann mehr Emanation aus dem Adsorptionsgefäß entnommen wurde, als es dem ursprünglichen Adsorptionsgleichgewicht ent-

[1]) Francis, M., Kolloid-Z. 59 (1932) 292. [2]) Becker, A., loc. cit., S. 2 unter 2.

sprochen hätte, und somit sich kleinere Werte für den Adsorptionskoeffizienten ergeben müßten.

Man sieht aus der Fig. 5, welche die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Adsorptionskoeffizienten für ein Farbstoffpulver in Abhängigkeit von den eingeschalteten Wartezeiten sowie den bei normalem Meßgang erhaltenen Wert (Wartezeit 0) zeigt, daß sich Desorption durch ein Sinken des Adsorptionskoeffizienten erst nach längeren Wartezeiten bemerkbar macht, die in gar keinem Vergleich zu der normalerweise vorhandenen Dauer des Druckausgleiches stehen. Somit scheint auch experimentell nachgewiesen, daß bei der angewandten Meßanordnung eine merkliche Beeinflussung der Ergebnisse durch das Druckausgleichsverfahren nicht zu erwarten ist.

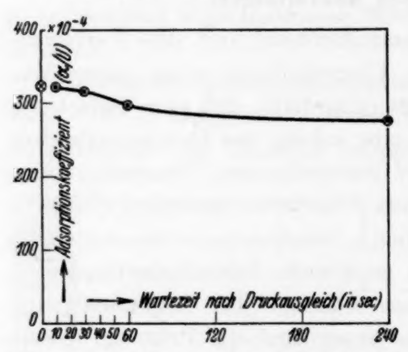


Fig. 5. Absinken des Adsorptionskoeffizienten infolge Desorption bei verschiedenen Wartezeiten nach dem Druckausgleich.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Philipp-Lenard-Institut der Universität Heidelberg unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Becker, dem ich an dieser Stelle für seine Ratschläge und stete Förderung meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Zugleich bin ich der I.G.-Farbenindustrie A.-G. Werk Höchst für die zur Verfügung gestellten Mittel zur Durchführung der Arbeit und Herrn Dr. F. Schmieder von dort für seine wertvollen Ratschläge in hohem Maße zu Dank verpflichtet.

Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. V.

Von

G. Günther und **K. F. Bonhoeffer.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 7. 37.)

I. Es wird Hefe in Wasser mit etwa 50% Deuteriumgehalt unter Verwendung von Glucose, Mannose und Fructose als Nährsubstanz gezüchtet. Aus dieser Hefe werden Präparate von Eiweiß, Aminosäuren, Glykogen, Hefegummi und Zellwandsubstanz gewonnen. Für Eiweiß und Glykogen wird hierbei ein Verfahren ausgearbeitet, das für die in dieser Arbeit vorliegenden Verhältnisse besonders geeignet ist. Die Präparate werden verbrannt und der *D*-Gehalt im Wasserstoff des Verbrennungswassers bestimmt.

II. Aus dem gefundenen *D*-Gehalt der Bestandteile berechnet sich unter Berücksichtigung ihres mengenmäßigen Anteils der gefundene *D*-Gehalt der Gesamthefe einigermaßen richtig. Eine in früheren Arbeiten aufgetretene diesbezügliche Diskrepanz klärt sich im wesentlichen dadurch auf, daß bei der alkalischen Hydrolyse von Eiweiß die Aminosäuren *D*-Atome aus Kohlenstoffbindungen verlieren, und daß demnach aus deren *D*-Gehalt keine Rückschlüsse auf den *D*-Gehalt des Eiweiß möglich sind. Besondere Austauschversuche am Glykokoll zeigen, daß die am α-Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatome einer Aminosäure ziemlich leicht austauschbar sind.

III. Der *D*-Gehalt ist bei Ernährung mit einer Hexose in den einzelnen Polysacchariden verschieden. Außerdem hängt der *D*-Gehalt eines Polysaccharids von der verwendeten Nährhexose ab. In das Polymannosid Gummi wird am wenigsten *D* eingebaut, wenn die Hefe mit Mannose ernährt wird, in das Polyglucosid Glykogen, wenn mit Fructose ernährt wird. Letzteres zeigt, daß der direkteste Weg zur Synthese eines Polysaccharids nicht von der Hexose ausgehen muß, welche den Baustein des Polysaccharids darstellt, sondern daß die Ermittlung dieser Hexose jedesmal einer besonderen experimentellen Feststellung bedarf. Im vorliegenden Fall verwandelt sich Glucose über Fructose in das Polyglucosid Glykogen. Für das Polysaccharid der Hefezellwand, welches keinen einheitlichen Körper darstellt, ist Glucose die Hexose, die den geringsten Einbaueffekt verursacht. Es wird darauf hingewiesen, daß die vollständige Umwandlung der Hexosen ineinander, sofern sie über Enolisierungen verläuft, zum Einbau von zwei *D*-Atomen in jeden C_6-Baustein führen muß, daß aber diese Prozesse quantitativ nicht ausreichen, um die zum Teil stärkere *D*-Aufnahme zu erklären.

In einer Reihe von Arbeiten aus den Jahren 1935 und 1936 wurde gezeigt, daß beim Wachstum von Organismen in deuteriumhaltigem Wasser schwerer Wasserstoff in deren Trockensubstanz aufgenommen

wird[1]). Dieser ist nur zum Teil mit H_2O auswaschbar. Von dem nichtauswaschbaren Wasserstoff wird angenommen, daß sich seine Atome in direkter Kohlenstoffbindung befinden. Man hat weiterhin versucht, festzustellen, in welche Bestandteile dieser Wasserstoff eingebaut wird, und zu diesem Zweck eine chemische Aufarbeitung der Trockensubstanz vorgenommen[2]). Dabei fand sich der schwere Wasserstoff qualitativ in den einzelnen Stoffen nach der Trennung wieder; in quantitativer Beziehung aber ergab sich ein Fehlbetrag, insofern, als alle einzelnen Bestandteile einen prozentual geringeren *D*-Gehalt aufwiesen als die gesamte Trockensubstanz. Es war danach zu vermuten, daß bei dem Aufarbeitungsverfahren den Stoffen „eingebauter" schwerer Wasserstoff entzogen wurde und verloren ging. In der vorliegenden Arbeit sollte zunächst einmal diese Diskrepanz aufgeklärt werden.

Außerdem hatten sich zwischen den *D*-Gehalten der einzelnen Stoffe starke quantitative Unterschiede ergeben, die bei so nahe verwandten Stoffen wie zwei verschiedenen Polysacchariden sicherlich nicht durch die Aufarbeitungsmethode vorgetäuscht sein konnten. Auch hier sollte vorliegende Arbeit im einzelnen Klarheit schaffen.

Die Wachstumsansätze.

Es wurden im ganzen 18 Ansätze mit deuteriumhaltiger Nährlösung gemacht. Das Kulturgefäß wurde in einem Thermostaten bei 30° geschüttelt. Hierbei wurde dicht über der Oberfläche der Nährlösung ständig ein mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Sauerstoffstrom von zwei kleinen Blasen pro Sekunde zugeleitet. Die das Kulturgefäß verlassenden Gase mußten einen Rückflußkühler durchlaufen.

Die Nährlösung war jedesmal folgendermaßen zusammengesetzt:

1. 30 cm³ Wasser vom *D*-Gehalt jeweils 45 bis 60%.
2. Je 1 cm³ der beiden Nährsalzlösungen (Zusammensetzung siehe Geib und Bonhoeffer, loc. cit.) aus reinem H_2O.
3. 1 bis 2 g Hexose.

Das deuteriumhaltige Wasser des Ansatzes 1 wurde hergestellt aus dem 99·6%igen D_2O der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof-

---

[1]) Reitz, O. und Bonhoeffer, F. K., Z. physik. Chem. (A) **172** (1933) 369. Reitz, O. und Bonhoeffer F. K., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 424. Geib, K. H. und Bonhoeffer, F. K., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 459. [2]) Salzer, F. und Bonhoeffer, F. K., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 202.

aktieselskab, Oslo, das nochmals mit Kaliumpermanganat und Kaliumcarbonat zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde, und destilliertem Wasser. Bei Verwendung von nicht nochmals gereinigtem Norsk-Hydro-Wasser zeigten sich wachstumsbehindernde Effekte. Zu den weiteren Ansätzen wurde jeweils das gereinigte Wasser des vorigen Ansatzes mit verwendet.

Als Nährhexosen fanden Verwendung:

1. Für Ansätze 1 bis 10 und 17 Glucose, chemisch rein, wasserfrei, de Haën.

2. Für Ansätze 11 bis 13 Mannose, reinst, Schering-Kahlbaum.

3. Für Ansätze 14 bis 16 und 18 Lävulose reinst, Schering-Kahlbaum.

Die bereitete Nährlösung wurde durch Erhitzen sterilisiert und nach Abkühlen mit ungefähr 30 bis 45 mg Preßhefe (Union Leipzig) versetzt. Diese Menge entspricht ungefähr 8 bis 12 mg Hefetrockenmasse. Während des Wachstums wurde dann nach Bedarf solange Hexose nachgegeben, bis dieses anscheinend aufhörte.

Im Verlaufe von 4 bis zu 14 Tagen im einzelnen Versuch wuchs so die Hefe zu einer dicken Suspension heran. Die Wachstumsgeschwindigkeit war hierbei wenig reproduzierbar. Nach Beendigung des Wachstums wurde der Versuch abgebrochen und die Hefe von der Lösung durch ein Jenaer Glasfilter (1 G 4) abgetrennt.

Die Ausbeute war bei den ersten Versuchen 200 bis 250 mg Trockenmasse pro Ansatz. Wir haben damals noch nicht Hexose nachgegeben und auch nur mit je $^1/_2$ cm^3 Nährsalzlösung gearbeitet. Später gelang es dann, durch oben beschriebenes Verfahren die Ausbeuten auf 350 bis 500 mg Trockenmasse zu bringen. Die abfiltrierte Hefe wurde meist gleich aufgearbeitet, das Wuchswasser zur Verbrennung und Messung seines *D*-Gehaltes aufgehoben.

Der *D*-Gehalt des Wuchswassers nahm während des Wachstums der Hefe, besonders durch das Nachgeben von Hexose, jedesmal um 3 bis 4% ab. Für den *D*-Gehalt des Wuchswassers in Tabelle 2 wurde ein entsprechender Mittelwert eingesetzt.

Die Aufarbeitung.

Die Aufarbeitung der abfiltrierten und oberflächlich ausgewaschenen Hefe wurde nach folgendem Schema vorgenommen:

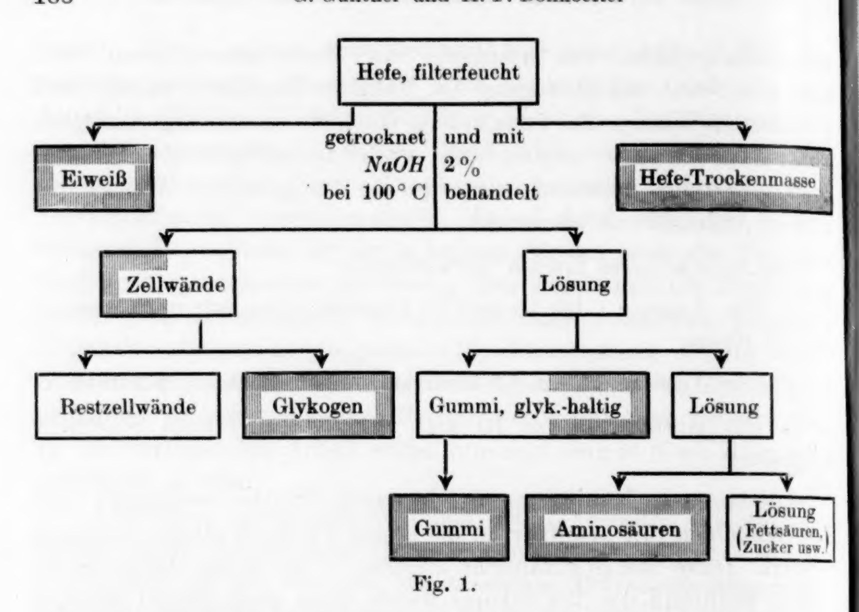


Fig. 1.

Die mit ▭ bezeichneten Produkte wurden verbrannt und der *D*-Gehalt ihres Verbrennungswassers bestimmt.

Von der abfiltrierten Hefe wird ein Teil (rund $^1/_3$) im filterfeuchten Zustand abgehoben und zur Eiweißgewinnung verwendet. Der Rest wird im Vakuum (1 mm *Hg*) auf dem Glasfilter getrocknet und damit weitere Lebensvorgänge, die noch stoffliche Veränderungen bringen könnten, weitgehend verhindert. Die Trockenmasse wird dann im Vakuumexsiccator bis zur Weiterverarbeitung aufgehoben.

Die Eiweißgewinnung.

Zur Eiweißgewinnung muß schnell verfahren werden. Die filterfeuchte Hefe wird im rauhen Mörser mit der zwanzigfachen Menge Bimssteinpulver verrieben. Wir haben die Wirkung des Verreibens auf die Struktur der Hefezellen durch mikroskopische Betrachtung des Gemisches kontrolliert und gefunden, daß nach 15 Minuten intensiven Reibens keine unzerstörten Hefezellen mehr feststellbar waren. Alsdann wird das Verreibegemisch im Erlenmeyer-Kolben mit 25 cm³ 5 %iger Kochsalzlösung versetzt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach 10 Minuten wird das Ungelöste von der Lösung durch ein Jenaer Glasfilter (1 G 4) getrennt. Die klare Lösung wird mit fünf Tropfen doppelt normaler Essigsäure über den Umschlags-

punkt des Phenolphthaleins hinaus versetzt und dann ins siedende Wasserbad eingetaucht. Nach kurzer Zeit stellt sich eine Trübung und schließlich eine Flockung ein. Diese wird auf einem Glasfilter gesammelt, gut ausgewaschen und getrocknet. Sie stellt etwa 10% der Hefe (auf die Trockenmasse bezogen) dar, die verrieben wurde, und erweist sich als Eiweiß. Sie zeigt die typischen Eiweißreaktionen, hat einen Stickstoffgehalt von 13·1% und enthält praktisch keine Kohlenhydrate. Näheres siehe Dissertation[1]).

In einigen Fällen (Hefen 7 und 8) führte die Eiweißflockung nur zu einer starken Trübung. Es gelang uns, diese an etwa 0·1 g pulverförmig zugesetztes Bariumcarbonat zu adsorbieren und auf diese Weise sauber abzufiltrieren. Wir haben auch eine Reihe derartiger Präparate, stets mit negativem Erfolg, auf Gehalt an Kohlenhydraten untersucht. Die *D*-Gehalte sämtlicher Eiweißpräparate finden sich in der Tabelle 1 unter „Eiweiß".

Das Präparat „Hefe".

Dieses Präparat wurde gewonnen zur Bestimmung des *D*-Gehaltes der sauber ausgewaschenen Hefe. Ein Teil der vakuumtrockenen Hefe (siehe oben), etwa 30 mg, wurde in ein Reagensglas gebracht, mit 5 cm³ Wasser aufgeschüttelt und $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt. Auf diese Art und Weise wurde die Suspension gleichzeitig steril gemacht. Das Glas wurde dann mit einem Gummistopfen fest verschlossen und unter öfterem Aufschütteln 2 Tage stehen gelassen. Die Suspension wurde schließlich in einer glatten Porzellanschale zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde herausgekratzt und im Hochvakuum getrocknet. Der *D*-Gehalt dieses Präparates findet sich in der Tabelle 1 unter „Hefe".

Wir haben dieses Verfahren aus folgenden Gründen gewählt: 1. Einfaches Auswaschen auf dem Filter (30 Minuten) ergab *D*-Gehalte, die sich durch weitere Behandlung noch erniedrigten. 2. Beim Suspendieren (2 Tage) der vorher bei 1 mm *Hg* getrockneten Hefe in kaltem Wasser schienen andererseits Lebensvorgänge vor sich zu gehen, die zum Austausch an sich nicht auswaschbaren Wasserstoffes führten. Hefe 1 dieser Arbeit ist so gewonnen worden. Der *D*-Gehalt dieser Substanz (11%) liegt jedenfalls weit unter dem (19%), der durch die *D*-Gehalte der Hefen 2 bis 16 für ein derartiges Wuchs-

[1]) **Dissertation von G. Günther, Leipzig 1937, im Erscheinen.**

wasser (50·5%) wahrscheinlich gemacht worden ist. Er ist infolgedessen in der Tabelle gar nicht mit aufgeführt worden. Die Hefen 2 bis 16 sind nach obigem Verfahren präpariert worden.

Gewinnung der Zellwände.

Zur Gewinnung der einzelnen hochpolymeren Kohlenhydrate der Hefe wurde im wesentlichen nach den Arbeiten von E. SALKOWSKI[1]) verfahren. Die gesamte übrige Trockenmasse, meist über 200 mg, wurde in 2%iger Natronlauge suspendiert und $^1/_2$ Stunde unter häufigem Umschwenken auf 100° erhitzt. Hierbei wurde das Eiweiß hydrolysiert und ging als Natriumsalze der Aminosäuren in Lösung. Von den Kohlenhydraten wurde der Gummi vollständig, vom Glykogen ein geringer Bruchteil gelöst, auf den wir bei der späteren Glykogengewinnung verzichteten. Als Ungelöstes blieben die Zellwände zurück. Sie wurden von der Lösung durch ein Jenaer Glasfilter (1 G 4) abgetrennt. Sie stellen eine aufgequollene weißlich-graue Masse dar, die durch nochmaliges Auskochen mit Natronlauge und schließlich mit reinem Wasser gereinigt wurde. Das nunmehr Ungelöste wurde auf dem 1 G 4-Filter gesammelt, gewaschen und bei 1 mm *Hg* getrocknet. Der *D*-Gehalt dieser Präparate findet sich in der Tabelle 1 unter „Zellwände".

Diese Substanz ist kein chemisch definierter Körper. Sie enthält nach STOCKHAUSEN und SILBEREISEN[2]) beträchtliche Mengen von Glykogen, das, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, daraus noch gewonnen werden kann. Bei diesem Gewinnungsverfahren bleibt der Hauptanteil als ein Polysaccharid ungelöst zurück, das bestimmt kein Glykogen mehr enthält. Vielleicht ist darin die durch ZECHMEISTER und TOTH bekannte Polyose der Hefemembran enthalten.

Mit den Zellwänden haben wir ferner noch eine Halbmikro-Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL ausgeführt und weniger als 0·2% Stickstoff gefunden; das ist innerhalb der Fehlergrenze 0%.

Die Glykogengewinnung.

Die Glykogengewinnung gründete sich auf folgende Tatsachen: Nach STOCKHAUSEN und SILBEREISEN[2]) gehen beim Kochen von Hefe in 2%iger Natronlauge auch bei sehr langer Einwirkung (8 Stunden)

---

[1]) SALKOWSKI, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **27** (1894) 497; **27** (1894) 3325. Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **31** (1901) 305; **92** (1914) 75. [2]) STOCKHAUSEN, F. und SILBEREISEN, K., Wschr. Brauerei **52** (1935) 145.

höchstens 50% des in der Hefe enthaltenen Glykogens in Lösung, der Gummi aber wird vollständig gelöst. Andererseits wird aber nach ihnen das Glykogen mittels 60%iger Kalilauge ebenfalls vollständig extrahiert. Die gesamte Kohlenhydratsubstanz, welche sich mit heißer Kalilauge aus der Hefe ausziehen läßt, ist — abgesehen vom Hefegummi — als Glykogen anzusprechen.

Damit war ein Weg zur Glykogengewinnung gegeben: Die Hefe wird mit 2%iger Natronlauge ausgekocht, wobei im gereinigten Rückstand (Zellwände) mindestens 50% des ursprünglichen Glykogens verbleiben. Diese Zellwände werden mit 60%iger Kalilauge extrahiert. Aus der Lösung, die neben Glykogen keine weiteren hochpolymeren Kohlenhydrate enthält, ist das Glykogen ohne prinzipielle Schwierigkeiten zu gewinnen.

Wir haben eine größere Menge Glykogen aus Hefe so dargestellt und seinen Aschen-, Feuchtigkeits- und Gummigehalt bestimmt. Ferner haben wir es durch Jodfärbungsversuche und Feststellung seines spezifischen Drehungsvermögens gegen Glykogen anderer Herkunft verglichen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß unser Präparat ein praktisch nur durch Kieselsäure verunreinigtes Glykogen war. Wegen der Einzelheiten muß wieder auf die Dissertation verwiesen werden (loc. cit. S. 189).

Dieses Verfahren konnte für uns allerdings nur brauchbar sein, wenn dabei das Glykogen nicht *D*-Atome verliert, die sich in direkter Kohlenstoffbindung befinden. Eine solche Befürchtung war bei dieser rauhen Behandlung sicher nicht unberechtigt.

Mit unserem sowie mit einem Präparat von Schering-Kahlbaum haben wir nun Austauschversuche durchgeführt: Das Glykogen wurde im zugeschmolzenen evakuierten Rohr mit 66%iger Kalilauge vom *D*-Gehalt 70% 3 Stunden bei 200° C behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gebracht und schon während des Lösungsvorganges durch HCl immer ungefähr neutral gehalten, um einen eventuellen Rückaustausch von am Kohlenstoff sitzenden *D*-Atomen zu verhindern. Aus diesem Grunde wurde die Lösung auch nur ganz kurz auf 50° erhitzt. Nach Abtrennung von Kieselsäure und Restzellwänden wurde das Glykogen durch Alkohol gefällt, getrocknet, verbrannt und der *D*-Gehalt des Verbrennungswassers gemessen. Es wurden gefunden:

Schering-Kahlbaum-Produkt:	0·2	0·7	% *D*
unser Produkt:	0·0	0·8	0·3% *D*

Mittelwert über alle Messungen ist 0·4% und bedeutet innerhalb der Fehlergrenzen, daß kein Austausch stattgefunden hat. 7% D würden Austausch eines der sieben H-Atome jedes C_6-Bausteins, die sich in direkter Kohlenstoffbindung befinden, bedeuten.

Nachdem so die Brauchbarkeit der Glykogengewinnung speziell auf die Erfordernisse vorliegender Arbeit gewährleistet war, wurde das Glykogen in allen weiteren Ansätzen auf die angegebene Weise gewonnen. Die Präparate enthielten entsprechend den obigen Ausführungen immer noch 2 bis 20% Kieselsäure. Sie wurden gegen Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Ihr D-Gehalt findet sich in der Tabelle 1 unter „Glykogen".

Die Gewinnung des glykogenhaltigen Gummis.

Beim Auskochen der Hefe mit 2%iger Natronlauge zum Zwecke der Zellwandgewinnung fiel eine Lösung an, die neben niedermolekularen Stoffen (Aminosäuren, sonstige N-haltige Inhaltsstoffe der Hefe, Zucker, Fettsäuren) noch geringe Mengen Glykogen sowie den gesamten Hefegummi enthielt. Diese Lösung wurde mit HCl neutralisiert und auf etwa 25 cm³ gebracht. Dann wurden 75 cm³ 96%iger Alkohol zugesetzt. Im Verlauf von mehreren Stunden setzt sich ein Niederschlag ab, der aus viel Gummi, wenig Glykogen und Kochsalz besteht. Er wurde von der Lösung durch ein 1 G 4-Filter getrennt; die Lösung wurde zurückgestellt zur Isolierung des Aminosäuregemisches. Der Niederschlag wurde wieder in 25 cm³ Wasser aufgenommen und abermals mit 75 cm³ 96%igem Alkohol gefällt. Der nun abfiltrierte, gewaschene und getrocknete Niederschlag bestand aus viel Gummi und wenig Glykogen. Die D-Gehalte dieser Produkte finden sich in Tabelle 1 unter „Gummi, glykogenhaltig".

Die Gewinnung des reinen Gummis.

Aus dem glykogenhaltigen Gummi ist nach Salkowski[1]) in einer einfachen Operation der reine Gummi zu gewinnen. Der unreine Gummi wurde in $^1/_2$ norm. Natronlauge gelöst und mit Fehlingscher Lösung bis zur tiefen Blaufärbung versetzt. Es fielen schwachgefärbte Flocken der Hefegummikupferverbindung aus, die sich nach einiger Zeit zu dicken Klumpen zusammenballten. Die Lösung wurde vom Niederschlag durch ein Papierfilter abgesaugt und der Niederschlag so lange mit doppelt normaler Natronlauge gewaschen bis die ab-

[1]) Salkowski, E., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **31** (1901) 305.

laufende Lösung farblos und der Niederschlag nur mehr schwach bläulich war. Der Niederschlag wurde dann mit $^1/_{10}$ norm. *HCl* vom Filter gelöst, die Lösung neutralisiert und mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt. Der anfallende Niederschlag wurde auf einem 1G4-Filter gesammelt, mit 70%igem und schließlich mit 96%igem Alkohol gewaschen und bei 1 mm *Hg* getrocknet. Er bestand zum wesentlichen Teil aus Hefegummi und enthielt noch Spuren Kupfersalze. Die *D*-Gehalte dieser Präparate finden sich in der Tabelle 1 unter „Gummi".

Das Filtrat von der Hefegummikupferverbindung enthält neben viel Kupfer- und weinsauren Salzen noch geringe Mengen Glykogen. Wir haben zuerst versucht, aus dieser Lösung durch Dialyse reines Glykogen zu gewinnen, dieses Verfahren aber aufgegeben, als der unter „Glykogengewinnung" angegebene Weg zum Erfolg führte.

Gewinnung der Aminosäuren.

Die bei der Gummigewinnung zur Gewinnung der Aminosäuren zurückgestellte Lösung wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand in 25 cm³ Wasser aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde das Aminosäuregemisch nach einer Vorschrift von NEUBERG und KERB[1]) gewonnen. Die Aminosäuren werden hierbei mit Mercuriacetat und Soda als eine Additionsverbindung von Aminosäure, Mercurioxyd und CO_2 gefällt; der abfiltrierte Niederschlag wird mit H_2S zerlegt. Es fällt Quecksilbersulfid aus, Kohlendioxyd geht gasförmig weg, und in Lösung sollten die reinen Aminosäuren verbleiben. Die aminosäurehaltigen Lösungen wurden zur Trockne gedampft und der Rückstand aus der Eindampfschale herausgekratzt. Er bestand jeweils aus 60 bis 80% Aminosäuren und 20 bis 40% wasserfreiem Natriumcarbonat, das als Soda durch den 80%igen Waschalkohol für die Quecksilberverbindungen der Aminosäuren nicht mit ausgewaschen worden war. Die Präparate wurden bei 1 mm *Hg* getrocknet. Ihr *D*-Gehalt findet sich in der Tabelle 1 unter „Aminosäuren".

Die Verbrennungen.

Die durch die chemische Aufarbeitung der Hefe gewonnenen Präparate sowie die Hefe selbst und das alkoholhaltige Wuchswasser wurden verbrannt und das Verbrennungswasser durch Ausfrieren gewonnen. Apparatur und Verfahren sind im wesentlichen in der

---

[1]) NEUBERG, C. und KERB, J., Biochem. Z. **40** (1912) 498.

Arbeit von Reitz und Bonhoeffer[1]) beschrieben. An Stelle eines Pyrex-Rohres wurde Quarz verwendet, und die Menge der Kohlensäure wurde nicht mehr gravimetrisch, sondern nach Ausfrieren mit flüssiger Luft volumetrisch bestimmt.

Besonders zu beachten ist, daß die Verbrennungsapparatur trotz guten Auspumpens eine merkliche „Wasserhysterese" zeigt, so daß der *D*-Gehalt eines Wassers durch ein vorher durch die Apparatur gegangenes Wasser verfälscht werden kann. Wir haben deshalb von jedem Präparat zwei aufeinanderfolgende Verbrennungen gemacht und auf den *D*-Gehalt des Wassers der zweiten Verbrennung den größeren Wert gelegt. Die prozentuale Stärke der Hysterese ist natürlich abhängig von der Menge des Verbrennungswassers. Sofern aber das Verbrennungswasser nicht um mehr als 25% *D* verschieden von dem Wasser der vorhergehenden Verbrennung war, betrug der Hysteresefehler nie mehr als 1% *D*.

Die *D*-Gehaltsmessungen.

Zur Messung des *D*-Gehaltes wurde, wie in den vorangehenden Arbeiten[2]), die Methode von P. Harteck verwendet. Wegen Einzelheiten sei außerdem noch auf die Dissertation und auf den Vortrag von Harteck bei der Leipziger Deuteriumtagung der Bunsengesellschaft verwiesen[3]).

Die erreichte Genauigkeit beträgt

für Wasser vom *D*-Gehalt	0 bis 5%	etwa 0·3%
	5 bis 10%	etwa 0·5%
	darüber	etwa 1·0%.

Nahe 100% werden die Messungen wieder genauer.

Mit 2 mg Wasser ist eine einwandfreie Bestimmung möglich.

Ergebnisse der *D*-Gehaltsbestimmungen.

Das Ergebnis der Messungen des *D*-Gehaltes der Verbrennungswässer aller Präparate gibt Tabelle 1 wieder:

---

[1]) Reitz, O. und Bonhoeffer, F. K., Z. physik. Chem. (A) **172** (1933) 369.
[2]) Reitz, O. und Bonhoeffer, F. K., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 424. Geib, K. H. und Bonhoeffer, F. K., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 459. Salzer, F. und Bonhoeffer, F. K., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 202.
[3]) Günther, G., Dissertation, Leipzig **1937**, im Erscheinen. Harteck, P., Z. Elektrochem. **1937**, im Erscheinen.

Tabelle 1.

Nähr-substanz	Nr.	Wuchs-wasser	Hefe	Zell-wände	Gummi, glykogen-haltig	Gummi, rein	Gly-kogen	Amino-säuren	Eiweiß
Glucose	1	50·5	—	15·0	9·6	—	—	9·0	—
„	2	38	12·0	8·0	—	8·4	—	8·3	—
„	3	36	11·0	9·7	8·9	—	—	—	—
„	4	45	17·5	11·5	9·0	—	—	13·0	—
„	5	45	17·2	12·5	10·0	10·5	—	11·3	18·7
„	6	50	19·0	10·8	10·8	11·0	—	11·5	—
„	7	51	15·4	10·7	10·2	10·3	—	—	17·2
„	8	52	19·6	—	11·3	11·5	9·3	—	22·7
„	9	50	18·1	12·7	—	11·2	9·2	—	20·8
„	10	44	15·7	11·0	8·0	—	6·0	—	—
Mannose	11	45	16·8	14·6	4·9	—	—	—	—
„	12	48	17·4	15·0	5·2	5·3	8·3	—	—
„	13	43	15·6	13·6	4·5	—	7·4	—	—
Fructose	14	47	12·2	8·2	—	8·4	3·5	—	—
„	15	50	16·6	13·2	—	11·0	4·5	—	—
„	16	43	15·5	11·2	—	10·5	3·9	—	—
Glucose	17	42	—	—	9·3	—	7·8	—	—
Fructose	18	42	—	—	8·1	—	3·3	—	—

Zu dem Ergebnis ist im einzelnen zu bemerken: Bei Hefe 2 wurde erstmalig reiner Gummi präpariert, was keine Schwierigkeiten bereitete. Wie sich später zeigte, ist das zunächst gewonnene, bis dahin als „Glykogen + Gummi" aufgefaßte Präparat im *D*-Gehalt sehr ähnlich dem reinen Gummi. Eine colorimetrische Analyse des ersteren Präparates mittelst Jodlösung im Vergleich zu reinem, aus Hefe gewonnenen Glykogen machte einen Gehalt von weniger als 10% Glykogen wahrscheinlich. Infolgedessen wurde das Präparat „Glykogen + Gummi" dann als „Gummi, glykogenhaltig" bezeichnet.

Bei Hefe 5 und den folgenden wurde dann auch das im präparativen Teil beschriebene Verfahren verwandt, um denaturiertes Hefe-Eiweiß zu gewinnen. Die *D*-Gehalte dieser Präparate zeigen eine sehr schöne Reproduzierbarkeit im Verhältnis zum *D*-Gehalt der Hefe:

Tabelle 2.

Hefe-ansatz	*D*-Gehalt des Eiweiß	*D*-Gehalt der Hefe	*D*-Gehalt Eiweiß / *D*-Gehalt Hefe
5	18·7	17·2	1·09
7	17·2	15·4	1·12
8	22·7	19·6	1·16
9	20·8	18·1	1·15

Die Ausbeuten an Eiweiß sind allerdings recht gering gewesen.

Ab Hefe 8 gelang es schließlich auch, reines Glykogen zu gewinnen. Eine quantitative Erfassung des Glykogens nach diesem Verfahren (S. 191) ist allerdings nicht möglich, war aber auch für uns belanglos.

Mit dem Ansatz 10 wurden die Versuche mit Glucose als Kohlenstoffquelle abgeschlossen. Da es möglich schien, daß für den Einbau von *D* bei den Kohlenhydraten vielleicht die Umwandelbarkeit der drei Hexosen Glucose, Fructose und Mannose ineinander verantwortlich zu machen sei, wurden noch je drei Versuche unter Ernährung mit Mannose und Fuctose angesetzt und aufgearbeitet. Auch hier war im allgemeinen gute Reproduzierbarkeit festzustellen. Eiweiß haben wir bei diesen Ansätzen nicht mehr präpariert, da wir besonders auf größere Mengen bei den Polysacchariden Wert legten, um dort die Verhältnisse gut studieren zu können.

Hefen 7, 10 und 14 sowie die daraus gewonnen Präparate zeigen gegenüber dem *D*-Gehalt des Wuchswassers einen auffallend niedrigen *D*-Gehalt. Hefe 7 war keine Bäckereihefe, sondern eine Brauereihefe der Gohliser Aktienbrauerei Leipzig. Es mag sein, daß hier die Abweichung im *D*-Gehalt auf der Verschiedenheit der Rassen beruht. Worauf das Herausfallen der Hefen 10 und 14 beruht, blieb ungeklärt. In der Diskussion werden bei vorkommenden Mittelwertsbildungen die Hefen 7, 10 und 14 ausgelassen werden. Mit Hefe 16 war die eigentliche Arbeit abgeschlossen. Hefe 17 und 18 wurden nur zur Kontrolle der Befunde an den Polysacchariden angesetzt und aufgearbeitet.

Die Reproduzierbarkeit der *D*-Gehalte (außer Hefen 7, 10 und 14) geben die Fig. 2, 4, 6 wieder. Sie stellen den *D*-Gehalt der einzelnen Präparate als Funktion des *D*-Gehaltes des Wuchswassers dar. Weitere Erläuterungen dazu finden sich bei den Figuren selbst.

Aufschlußreicher als die Betrachtung des gemessenen *D*-Gehaltes der gewaschenen Präparate ist es nun, den *D*-Gehalt im nichtauswaschbaren Wasserstoff der einzelnen Präparate zu betrachten. Dazu mußten erst Austauschversuche an den Präparaten gemacht werden. Aus Hefe, die in gewöhnlichem Wasser gewachsen war, wurden Präparate gewonnen, die überhaupt kein *D* enthielten. Diese wurden mit 99·6%igem D_2O behandelt. Sie wurden in D_2O gelöst, bzw. suspendiert und dann das D_2O im Vakuum abdestilliert. Diese Behandlung wurde gleich im Verbrennungsrohr nochmals wiederholt,

die Präparate sorgfältig getrocknet, verbrannt, und der *D*-Gehalt der Verbrennungswässer gemessen. Bei der Behandlung mit D_2O sind sämtliche an Sauerstoff oder Stickstoff sitzenden *H*-Atome durch *D*-Atome aus dem Wasser ersetzt worden. Es wurden jeweils so große Mengen Präparat verbrannt, daß die Hysterese der Verbrennungsapparatur keinen wesentlichen Fehler verursachen konnte. Als „austauschbarer Wasserstoff" ergab sich:

Hefe, tot, zweimal 5 Minuten gewaschen	22·0 %
Hefe, tot, zweimal $^1/_2$ Tag gewaschen	22·0 %
Zellwände, zweimal 2 Stunden gewaschen	30—31 %
Reiner Gummi, zweimal 2 Stunden gewaschen	33·2 %
Eiweiß und Glykogen	nicht gemessen.

Unter der Annahme, daß 40 % der Hefe Kohlenhydrat, 60 % Eiweiß ist, ergibt sich für das Eiweiß als austauschbarer Wasserstoff 17 %. Eine Berechnung der Austauschbarkeit von Eiweiß, nach den Angaben von J. Meisenheimer[1]) über die Zusammensetzung eines Hydrolysates von Hefe-Eiweiß, ergab ungefähr 17 bis 18 %.

Der aus der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ berechnete Austauschwert der Kohlenhydrate ist 30 %; denn ein C_6-Baustein hat 10 Atome Wasserstoff, von denen drei an Sauerstoff gebunden sind und deshalb bei obenstehender Behandlung durch *D* ersetzt werden. Die gefundenen Werte liegen nahe dem berechneten Wert.

Aus dem *D*-Gehalt der Präparate in Tabelle 2 sowie der Austauschbarkeit ist zu errechnen, wieviel Prozent *D* der nicht auswaschbare Wasserstoff enthält. Hierzu ein Beispiel:

Eine Zellwandsubstanz enthalte im Gesamtwasserstoff der mit H_2O gewaschenen Substanz 14 % *D*. Vom Gesamtwasserstoff sind 70 % nicht auswaschbar. Darin sind enthalten die 14 % *D*. Der *D*-Gehalt im nichtauswaschbaren Wasserstoff ist somit gleich:

$$^{14}/_{70} \cdot 100 = \mathbf{20\ \%\ \textit{D}.}$$

Auf diese Weise wurden die *D*-Gehalte im nichtauswaschbaren Wasserstoff aller Präparate berechnet. Fig. 3, 5, 7 geben diesem *D*-Gehalt als Funktion des *D*-Gehaltes des Wuchswassers wieder. Auch hier sind deutlich die Unterschiede zwischen den einzelnen Bestandteilen der Hefe zu erkennen.

---

1) Meisenheimer, J., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **114** (1921) 205.

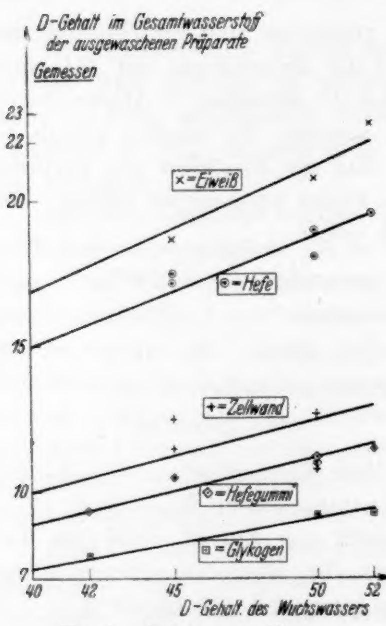


Fig. 2. Nährhexose Glucose.

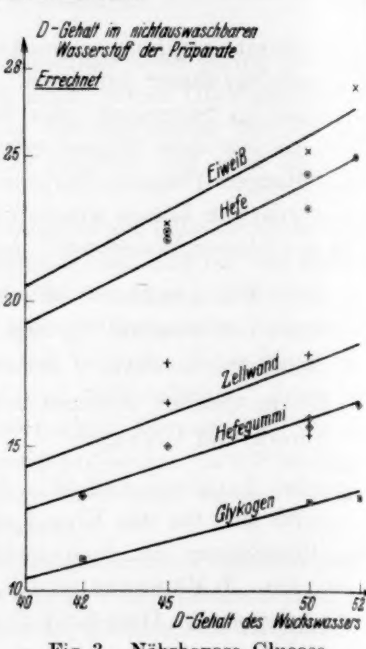


Fig. 3. Nährhexose Glucose.

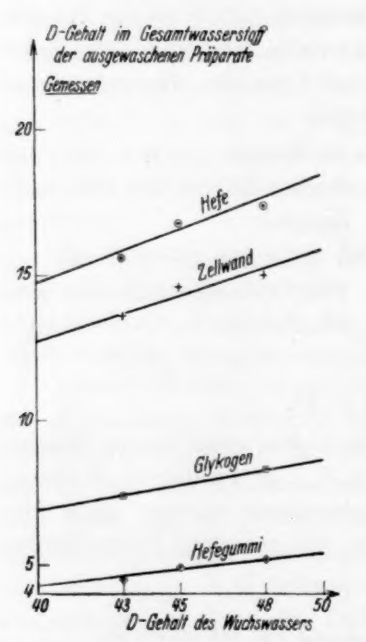


Fig. 4. Nährhexose Mannose.

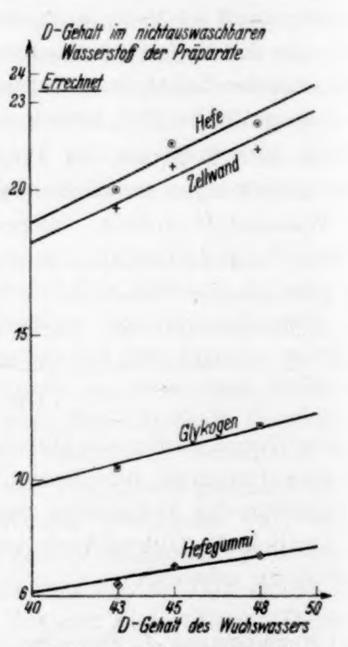


Fig. 5. Nährhexose Mannose.

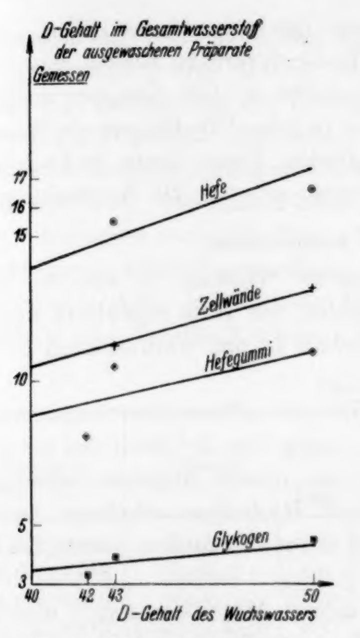


Fig. 6. Nährhexose Fructose.

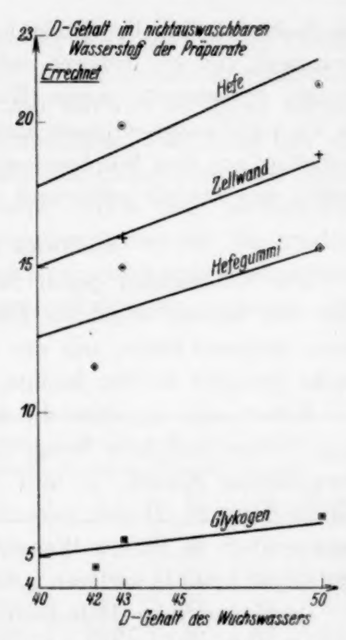


Fig. 7. Nährhexose Fructose.

Zu den Fig. 2 bis 7: Die einzelnen Geraden sind durch die zugehörigen Punkte so hindurchgelegt, als ob die Beziehung $\frac{D\text{-Gehalt im Präparat}}{D\text{-Gehalt im Wuchswasser}}$ geradlinig wäre, zeigen also auf den Koordinaten-Nullpunkt und stellen für jeden *D*-Gehalt des Wuchswassers den wahrscheinlichen Mittelwert dar. Die Ordinaten der Schnittpunkte der Geraden „Zellwand", „Hefegummi" und „Glykogen" mit der Abszisse 50 in den Zeichnungen 2, 4 und 6 sind die in Tabelle 4 (S. 203) aufgenommenen Werte.

Diskussion der Ergebnisse.

a) *D*-Gehalt der Hefe im Verhältnis zum *D*-Gehalt der Einzelsubstanzen.

Wie schon in der Einleitung gesagt, war es Aufgabe dieser Arbeit, die Diskrepanz aufzuklären, die in vorhergehenden Arbeiten[1]) bezüglich des *D*-Gehaltes der Hefe und dem *D*-Gehalt ihrer einzelnen Bestandteile ungeklärt geblieben war, indem dort jeder einzelne Bestandteil einen geringeren *D*-Gehalt hatte als die Hefe selbst.

Durch den in vorliegender Arbeit gebrachten Nachweis, daß das Eiweiß einen höheren *D*-Gehalt hat als die Hefe, ist diese Unklarheit qualitativ beseitigt. Es war von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß das Eiweiß schwerer sein würde als die Hefe, denn wir geben

[1]) Salzer, F. und Bonhoeffer, F. K., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 202.

als Kohlenstoffquelle Kohlenhydrate (im wesentlichen $H-C-OH$-Gruppen), und wir isolieren neben Kohlenhydraten Eiweiß, das einen großen Prozentsatz seines Wasserstoffes in CH_2-Gruppen enthält. Es war nicht ausgeschlossen, daß sich in jeder CH_2-Gruppe ein Wasserstoffatom aus dem Wuchswasser befindet. Unter diesen Bedingungen mußte das Eiweiß bedeutend schwerer sein als die Kohlenhydrate.

b) Eiweiß und Aminosäuren.

Der Unterschied gegen die frühere Situation ist also der, daß jetzt das Eiweiß selbst als Bestandteil der Hefe diskutiert werden kann, während bisher nur der D-Gehalt in den Aminosäuren in Betracht gezogen werden konnte.

Kennt man ungefähr die das Eiweiß aufbauenden Aminosäuren ihrer Formel und ihrer Menge nach, sowie den D-Gehalt des mit H_2O gewaschenen Eiweiß, so läßt sich aus diesen Angaben berechnen, wieviel Prozent D das daraus durch Hydrolyse erhaltene Aminosäuregemisch in seinem Wasserstoff enthalten müßte, sofern bei der Hydrolyse kein D verloren geht.

Legt man dem Hefe-Eiweiß nach J. MEISENHEIMER[1]) eine bestimmte Zusammensetzung zugrunde, so ergibt sich aus einem Eiweiß vom D-Gehalt 18·7% (Hefe 5) ein D-Gehalt in dem Aminosäuregemisch von etwa 16, mindestens aber 15% D. Gefunden wurde aber in dem entsprechenden Aminosäuregemisch nur 11·3%. Die Aminosäuren mußten also bei dem Aufarbeitungsverfahren irgendwo D-Atome aus Kohlenstoffbindungen verloren haben. Es schien möglich, daß z. B. das zu der Carboxylgruppe α-ständige H-Atom beim Kochen in Natronlauge auf dem Wege einer Enolisation ausgetauscht werden könnte.

c) Austauschversuche am Glykokoll.

Zur Klarstellung dieser Verhältnisse haben wir eine Reihe von Austauschversuchen am Glykokoll unter verschiedenen Bedingungen angesetzt. Das Glykokoll enthält im Molekül zwei derartige Wasserstoffatome.

Glykokoll wurde neutral bzw. alkalisch mit 99·6%igem D_2O bei 100° C behandelt. Danach wurde das Wasser (bei den Ansätzen im alkalischen Medium nach Neutralisation zu KCl und Glykokoll) im Vakuum bei 10° abdestilliert und der Rückstand noch zweimal in H_2O gelöst und das Wasser wieder im Vakuum abdestilliert. Schließ-

[1]) MEISENHEIMER, J., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **114** (1921) 205.

lich wurde der Rückstand, der nun in der NH_2- und in der $COOH$-Gruppe praktisch kein D mehr enthielt, in der gerade ausreichenden Menge H_2O gelöst. Aus der Lösung wurde mit viel 96%igem Alkohol das Glykokoll gefällt. Wir haben uns überzeugt, daß unter den eingehaltenen Bedingungen kein Kaliumsalz oder Chlorhydrat des Glykokolls mit fällt. Die alkoholische Lösung wurde vom Niederschlag durch Absaugen durch ein Papierfilter getrennt und der Niederschlag mit 96%igem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wurde getrocknet, verbrannt und der D-Gehalt des Verbrennungswassers gemessen. Das Ergebnis gibt Tabelle 3 wieder:

Tabelle 3.

Substanz	Alkalität	Dauer Tage	Gemess. D-Gehalt %	D in CH_2-Gruppen %	D im Wasser %	Austausch %	k[1] $Tage^{-1}$
NH_2CH_2COOH	Neutral	1·0	3·0	7·5	94	8	0·08
NH_2CH_2COOH	Neutral	8·0	11·0	27·5	94	29	0·04
NH_2CH_2COOH	Neutral	32·0	29·8	74·5	93	80	0·05
NH_2CH_2COOK	1·5 norm. KOH	0·1	8·0	20·0	90	22	2·5
NH_2CH_2COOK	4/1 norm. KOH	1·0	32·6	81·5	88	92·6	2·6

Es zeigt sich, daß in alkalischer Lösung (ungefähr doppelt normal) der Austausch rund fünfzigmal so schnell geht wie in neutraler Lösung, wo er aber auch schon verhältnismäßig große Geschwindigkeit hat. Auf die Geschwindigkeitskonstante k des letzten Versuches ist wenig Wert zu legen, da schon eine Änderung des gemessenen D-Gehaltes in den Fehlergrenzen das k auf 2·2 bzw. 3·2 verschieben kann.

Damit war erwiesen, daß die Befürchtungen in bezug auf die Austauschbarkeit gewisser an Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome in den Aminosäuren zu Recht bestanden, und daß damit alle Rückschlüsse aus den gemessenen D-Gehalten im Aminosäuregemisch auf die Verhältnisse in der lebenden Hefezelle nur sehr bedingten Wert haben. Die Werte geben nur eine untere Grenze an für den entsprechenden D-Gehalt im Eiweiß.

[1]) Die Geschwindigkeitskonstante k ist berechnet aus der Formel $a = a_0 e^{-kt}$, wobei t die Austauschzeit in Tagen, a_0 die Ausgangsmenge Glykokoll und a die zur Zeit t unveränderte Menge Glykokoll bezeichnet. Halbwertszeiten: neutral 14 Tage; 2 n/1 KOH 7 Stunden.

Nach der Feststellung dieser Tatsache haben wir darauf verzichtet, überhaupt noch Aminosäuren aus Hefe zu präparieren. Die Werte der Aminosäure-*D*-Gehalte haben wir deshalb auch nicht in die Fig. 2 bis 7 über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aufgenommen.

Es ist anzunehmen, daß unter den Verhältnissen, unter denen wir die Eiweißgewinnung vorgenommen haben, nicht viel an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff austauschbar ist, d. h. daß bei dieser Methode nicht wesentliche Mengen an Kohlenstoff gebundenen Deuteriums verloren gehen.

Es gibt allerdings eine Tatsache, die uns veranlaßt, zu vermuten, daß selbst hierbei noch eine kleine Menge *D* aus Kohlenstoffbindung verschwindet; denn in quantitativer Beziehung ist die Diskrepanz zwischen dem *D*-Gehalt der Hefe und dem ihrer einzelnen Bestandteile noch nicht restlos beseitigt.

Aus den *D*-Gehalten von Hefe, Eiweiß und Kohlenhydraten geht nämlich als Eiweißgehalt der Hefe hervor:

Hefe Nr.	5	7	8	9
Eiweißgehalt (%)	79·2	73·3	69·6	69·3

im Mittel also 72·8%. So hoch ist aber der Eiweißgehalt der Hefe sicherlich nicht. Bei einigen KJELDAHL-Analysen von Hefe, die unter denselben Bedingungen in Wasser gewachsen war wie die Hefen 5, 7, 8 und 9 in 50%igem D_2O, ergab sich knapp 60%. Ein Teil der verbleibenden Diskrepanz kann auf den nicht untersuchten Fettgehalt der Hefe geschoben werden, welcher in diesem Sinne wirken würde. Sicherlich ist dies aber nicht die einzige Ursache, da dazu der Fettgehalt der Hefe zu gering ist. Die einzige Erklärung für die Restdiskrepanz ist eben doch, daß etwas *D* bei der Aufarbeitung verloren geht. Ein Verlust von nur 1·5% *D* beim Eiweiß z. B. würde die Diskrepanz restlos aufklären.

d) Die Polysaccharide.

Im Teil a der Diskussion wurde geklärt, wie sich der *D*-Gehalt der Hefe auf ihre einzelnen Bestandteile verteilt. Zu dieser Aufklärung hatte wesentlich beigetragen, daß direkt schweres Eiweiß aus den Hefen gewonnen werden konnte.

Über den Mechanismus des Einbaues von *D* in Eiweiß kann man sich allerdings kein Bild machen, weil das Eiweiß eine hochpolymere Substanz ist, die aus einer großen Anzahl verschiedener Bausteine

besteht. Zur Aufklärung eines Mechanismus wäre es nötig, den eingebauten schweren Wasserstoff in einem chemisch definierten Baustein mit möglichst geringem Molekulargewicht zu finden.

Viel günstiger liegen die Verhältnisse bei den isolierten Kohlenhydraten. Bei jeder dieser Substanzen außer bei den Zellwänden haben wir einen hochpolymeren Körper vor uns, der praktisch aus einem einzigen chemisch definierten niedermolekularen Baustein im gleichen Verknüpfungsprinzip besteht. Alle diese hochpolymeren Kohlenhydrate haben die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Um vergleichbare Werte zu haben, wurden erst sämtliche gemessenen *D*-Gehalte auf Wuchswasser mit 50 % *D*-Gehalt umgerechnet. Man kann das tun, weil im beobachteten Gebiet (*D*-Gehalt des Wuchswassers 40 bis 52 %) der Verlauf dem *D*-Gehalt des Wassers annähernd proportional ist. Dann wurden Mittelwerte gebildet für

a) die Glucoseansätze aus den Hefen 4, 5, 6, 8, 9, 17,

b) die Mannoseansätze aus den Hefen 11 bis 13,

c) die Fructoseansätze aus den Hefen 15, 16 und 18.

Diese Mittelwerte gibt die Tabelle 4 wieder. Sie können auch direkt aus den Fig. 2, 4, 6 entnommen werden (Schnittpunkt der ausgezogenen Linien mit der Linie *D*-Gehalt des Wuchswassers = 50 %).

Tabelle 4.

Nährsubstanzen	Isolierte Polysaccharide			Polysaccharid Restzellwände
	Zellwände	Hefegummi	Glykogen	
Glucose	12·5	11·2	9·1	13·6
Mannose	15·9	5·4	8·6	18·3
Fructose	13·1	11·0	4·3	16·0

In die Tabelle wurde eine von uns nicht isolierte und bisher nur beiläufig (S. 191) genannte Substanz, die Restzellwände, aufgenommen. Das sollen die vom Glykogen befreiten Zellwände sein. Die Substanz muß etwa der SALKOWSKIschen Achroocellulose[1]) gleichkommen. Ihr *D*-Gehalt konnte nicht bestimmt werden, weil diese Substanz nicht frei von großen Mengen Kieselsäure zu erhalten war. Ihr *D*-Gehalt ist deshalb nur geschätzt aus einem angenommenen Verhältnis Glykogen : Restzellwände = 1 : 3 und den gemessenen *D*-Gehalten von Glykogen und Zellwänden. Das Ergebnis kommt bestimmt dem

[1]) SALKOWSKI, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **27** (1894) 3325.

richtigen Wert nahe und gibt damit den D-Gehalt einer chemisch besser definierten Substanz, als es die glykogenhaltigen Zellwände sind.

Zur Diskussion der Tabelle 4 muß etwas weiter ausgeholt werden.

1. Die Tatsache, daß man bei vielen biologischen Versuchen die Hexosen: *d*-Glucose, *d*-Mannose und *d*-Fructose mit ähnlich gutem Erfolg als Nährstoff verwenden kann, zeigt sich auch bei der Hefe[1]. Da hierbei stets dieselben Polysaccharide gebildet werden, müssen Umwandlungsmöglichkeiten zwischen den Hexosen bestehen. In der Tat kennt man solche Umwandlungsmöglichkeiten, seit Lobry de Bruyn und van Ekenstein[2]) gezeigt haben, daß durch Behandeln einer Hexoselösung mit sehr verdünntem Alkali eine Umwandlung ineinander bewirkt werden kann. Die übliche Deutung dieses Vorganges ist die, daß sich unter dem Einfluß des Alkalis die allen drei Formen gemeinsame Endiolform bildet, mit der sich die Hexosen ins Gleichgewicht setzen. Aber abgesehen von dieser alkalischen Umwandlung kennt man eine ganze Reihe anderer Hinweise für Umwandlungsmöglichkeiten, sei es, daß diese durch Enzympräparate im Reagensglas oder auch nur in der lebenden Zelle beobachtet worden sind. So ist z. B. vielfach die Umwandlung der Glucose-und Fructose-Phosphorsäureester ineinander studiert worden (Robison und Tanko[3])).

Die Ergebnisse zeigen nun, daß der D-Gehalt der isolierten Polysaccharide von der Natur der verwendeten Nährhexose abhängt. Hieraus folgt, daß die Umwandlung der Hexosen ineinander keinesfalls schnell gegenüber der Polysaccharidsynthse verläuft; denn falls die Synthese von dem Gleichgewichtsgemisch der drei Hexosen ausginge, könnte die Natur der Nährhexose keinen Einfluß haben.

2. Ohne zunächst im einzelnen darauf einzugehen, auf welche Weise der schwere Wasserstoff bei der Polysaccharidsynthese eingebaut wird, d. h. in Kohlenstoffbindung gelangt, kann man jedenfalls folgendes sagen: Da schwerer Wasserstoff nur bei einem chemischen Prozeß, der an dem Molekül angreift, eingebaut werden kann, ist es wahrscheinlich, daß man einen um so größeren Einbau von D finden wird, je mehr chemische Veränderungen am Molekül vor sich gegangen sind. Insofern wird man sagen können, daß der physiologisch-chemische Weg von der Nährhexose zum Polysaccharid um so kürzer sein wird, je niedriger der D-Gehalt des untersuchten Polysaccharids gefunden wird.

[1]) Czapek, Biochemie der Pflanzen I/311. [2]) Lobry de Bruyn, C. A. und van Ekenstein, W. A., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14** (1895) 203. [3]) Robison, R. und Tanko, B., Biochem. J. **29** (1935) 961.

Wendet man dieses Prinzip auf unsere Ergebnisse an, so heißt das, daß der kürzeste physiologisch-chemische Weg

a) für die Bildung des Hefegummis von Mannose,

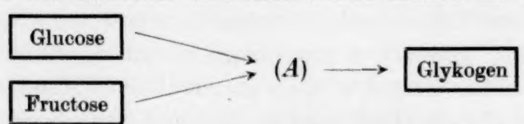
b) für die Bildung des Glykogens von Fructose,

c) für die Bildung der Restzellwände von Glucose ausgeht.

Wenn überhaupt ein Unterschied in Abhängigkeit von den Nährhexosen zu erwarten war, so liegt er beim Gummi und bei den Restzellwänden jedenfalls in der erwarteten Richtung; beim Glykogen jedoch war er überraschend. Denn Hefegummi wird bei der Hydrolyse in viel Mannose neben sehr wenig Glucose zerlegt (Hessenland[1])), besteht also in der Hauptsache aus Mannosebausteinen. Dementsprechend erweist sich Mannose als das geeignetste Material zu einer möglichst direkten Hefegummisynthese. Glucose und Fructose erweisen sich als gleich wenig geeignet dafür. Die Restzellwände werden bei der Hydrolyse vorwiegend in Glucose zerlegt, bestehen also in der Hauptsache aus Glucosebausteinen. Infolgedessen ist ihr *D*-Gehalt bei Glucoseernährung am geringsten. Allerdings ist hier der Effekt nicht so deutlich wie beim Gummi. Es wird das damit zusammenhängen, daß auch die Restzellwände immer noch kein chemisch einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Polysacchariden sind.

Das Glykogen wird durch Hydrolyse in Glucose zerlegt, besteht also aus Glucosebausteinen. Trotzdem erwies sich aber, wie gesagt, Glucose nicht als das geeignetste Nährmaterial für eine direkte Glykogensynthese, sondern hier übernimmt diese Rolle die Fructose. Mannose und Glucose sind etwa gleich ungeeignet, und die Effekte sind eben so groß und eindeutig wie beim Hefegummi.

Danach muß man sich die Glykogensynthse etwa folgendermaßen vorstellen: Die letzten Schritte der Glykogensynthese werden wahrscheinlich dieselben sein, gleich ob man von Fructose oder von Glucose ausgeht. Infolgedessen müssen die Wege Fructose → Glykogen und Glucose → Glykogen an einer Stelle (A) zusammenmünden. Dieser Stoff *A* muß der Fructose chemisch näher stehen als der Glucose;



vielleicht ist dieser Stoff *A* sogar die Fructose selbst oder eines ihrer funktionellen Derivate. Diese chemische Ähnlichkeit von *A* und

[1]) Hessenland, F., Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **42** (1982) 671.

Fructose meinen wir, wenn wir weiter unten sagen, daß die Glykogensynthse aus Glucose über Fructose erfolgt. Einbauunterschiede bei der Ernährung mit Glucose und mit Fructose beruhen auf der Verschiedenheit des Einbaues auf den Wegen Glucose → *A* und Fructose → *A*.

Will man sich ein anschauliches Bild der Glykogensynthese machen, so kann man sich vorstellen, daß Fructose, vielleicht in der Form eines ihres Phosphorsäureester, sich an die schon vorhandene Glykogenkette anlagert und erst nach dem Zusammentritt am freien Ende in Glucose übergeht. Andererseits kann es aber auch sein, daß sich auf dem Wege *A* → Glykogen eine aktive Glucoseform bildet, die an die Glykogenkette angehängt werden kann, die sich aber direkt aus Glucose nicht bilden kann.

So überraschend der Befund am Glykogen war, so gibt es doch einige Tatsachen, die damit im Zusammenhang zu stehen scheinen, worauf uns Herr MEYERHOF freundlichst aufmerksam gemacht hat. So ist in seinem Laboratorium festgestellt worden, daß in der Leber die Glykogenbildung aus Fructose leichter als aus Glucose erfolgt (Leberschnitt-Methode von WARBURG). Weiterhin hat CORI[1]) gefunden, daß in der Leber von Ratten bei Fructosefütterung Glykogen in besserer Ausbeute gebildet wird als bei Glucosefütterung. Was die Beteiligung der Phosphorsäure beim Glykogenbildungsmechanismus angeht, so weiß man darüber nichts Sicheres. HARROP und BENEDICT[2]) haben gefunden, daß während der Glykogenbildung in der Leber der Phosphorsäuregehalt des Blutes absinkt, woraus man auf eine Mitbeteiligung von Phosphorsäureestern schließen kann.

3. Aus den Ergebnissen kann man mit Sicherheit entnehmen, daß die Umwandlung von Hexosen zu einem Einbau von schwerem Wasserstoff führt. Anders wären die Unterschiede zwischen der Wirkung der einzelnen Hexosen nicht zu erklären. Von der Tatsache, daß bei Bedingungen, unter denen sich Glucose in Fructose und Mannose umwandelt, ein Einbau von *D* zum mindesten möglich ist, haben wir uns am einfachen Versuch überzeugt. Nach der von WOLFROM und LEWIS[3]) angegebenen Vorschrift haben wir 0·36 g Glucose bei 29° in 2 cm³ CaO-gesättigtem D_2O 12 Tage stehen lassen. Dann wurde die Reaktion durch Einleiten von Kohlendioxyd ge-

[1]) CORI, C. F., Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **23** (1926) 459. [2]) HARROP, G. A. und BENEDICT, E. M., J. biol. Chem. **59** (1924) 683. [3]) WOLFROM, M. L. und LEWIS, W. H., J. Amer. chem. Soc. **50**, I (1928) 842.

stoppt, das Wasser im Vakuum abdestilliert und schließlich durch zweimaliges Lösen in H_2O und Wiederabdestillieren des Wassers im Vakuum die Hydroxylgruppen ausgewaschen. Das zurückbleibende Zuckergemisch, das in den Hydroxylgruppen praktisch kein *D* mehr enthielt, enthielt im Wasserstoff des Verbrennungswassers ungefähr 5% *D*. Ob allerdings unter diesen Bedingungen nur eine Hexosenumwandlung und keine weiteren Reaktionen stattfinden, ist Gegenstand einer im Gang befindlichen Untersuchung.

Offen bleibt nun die Frage, ob bei dem Schritt niedermolekulare Hexose → hochpolymeres Produkt ein Einbau stattfindet oder nicht. Beide Möglichkeiten sind durchaus denkbar: a) Für den Fall, daß dieser Schritt nicht mit Einbau von *D* verknüpft sein sollte, kommt der gesamte *D*-Einbau auf die Hexosenumwandlung. Es zeigt sich, daß auch bei Ernährung mit der für eine direkte Polysaccharidsynthse geeignetsten Hexose Einbau stattfindet. Das kann man sich so vorstellen, daß Polymerisation und Hexosenumwandlung vergleichbar schnell verlaufen. Dadurch kommt, wenn man mit der geeigneten Hexose ernährt, zur Polymerisation teils unverändertes niedermolekulares Material, das also kein *D* eingebaut enthält, und teils Material, das die Hexosenumwandlung in der Hin- und Rückrichtung durchgemacht hat. Es ergibt sich also ein Mittelwert als *D*-Gehalt des Polysaccharids zwischen Null und dem Wert, der durch die Hexosenumwandlung erreicht werden kann. Gibt man zur Ernährung aber nur eine für die direkte Bildung des betrachteten Polysaccharids ungeeignete Hexose, so muß das gesamte niedermolekulare Material, ehe es zu diesem Polysaccharid synthetisiert werden kann, mindestens in einer Richtung eine Hexosenumwandlung durchmachen. Der *D*-Gehalt des Polysaccharids wird dann nahe dem Wert liegen, der durch die Hexosenumwandlung erreicht werden kann.

b) Für den Fall, das der Schritt niedermolekular-hochpolymer mit *D*-Einbau verknüpft sein sollte, kann man sich qualitativ dasselbe Bild wie unter a) machen; nur muß man bei der Ernährung mit der geeigneten Hexose den Anteil, der die Hexosenumwandlung hin und zurück durchläuft, entsprechend verkleinern; d. h. dann muß die Polymerisation schneller vor sich gehen als die Hexosenumwandlung. Der Grenzfall ist der, daß die Polymerisation sehr schnell gegenüber der Hexosenumwandlung vor sich geht. Dann kommt der *D*-Einbau, der bei der Ernährung mit der geeignetsten Hexose erzielt wird, restlos auf den Polymerisationsschritt, die Differenz dieses

D-Einbaues gegen den *D*-Einbau bei Ernährung mit den anderen Hexosen aber auf die Hexosenumwandlung.

Wie schon S. 207 gesagt, ist vom Standpunkt dieser Arbeit aus keine Entscheidung für den Fall a oder b zu treffen.

4. Bisher haben wir immer nur die *D*-Gehalte der Kohlenhydrate untereinander verglichen, uns aber weder um die absolute Höhe des *D*-Gehaltes noch um die Verteilung des schweren Wasserstoffes innerhalb des Moleküls gekümmert.

Über die Verteilung innerhalb des Moleküls gibt die Verbrennungsanalyse keinen Aufschluß. Nehmen wir z. B. den auf S. 197 erwähnten Fall; es handelt sich dort um ein Polysaccharid, das in Wasser mit 50% *D*-Gehalt gewachsen war und das im nichtauswaschbaren Wasserstoff 20% *D* enthielt.

Diesen *D*-Gehalt kann man auf zwei Arten deuten:

a) Jedes der sieben Wasserstoffatome eines Hexosebausteines, die sich in direkter Kohlenstoffbindung befinden, ist mit 80% Wahrscheinlichkeit ein *H*-Atom und mit 20% ein *D*-Atom; der schwere Wasserstoff ist also ganz gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt und alle Wasserstoffatome sind durch *D* ersetzbar.

b) An einigen Stellen im Molekül, etwa an den Kohlenstoffatomen 1 und 2, hat ein verhältnismäßig starker Einbau von *D* stattgefunden, an anderen Stellen aber wenig oder gar kein Einbau. Der Grenzfall, der vermutlich auch den wahren Verhältnissen sehr nahe kommt, ist der, daß an einigen Stellen sich die Wasserstoffatome mit dem Wasser ins Gleichgewicht setzen, also etwa[1]) 50% der Wasserstoffatome an diesen Stellen *D* sind, die Wasserstoffatome an anderen Stellen aber gänzlich unbeteiligt bleiben.

Macht man die Annahme dieses Grenzfalles, so ist aus dem *D*-Gehalt des Polysaccharides unter Berücksichtigung des *D*-Gehaltes des Wuchswassers zu berechnen, wieviel Wasserstoffatome pro C_6-Baustein aus dem Wuchswasser stammen, oder, unter Vernachlässigung eines eventuellen *D*-Verteilungsquotienten, an wieviel Stellen im Hexosebaustein *D*-Einbau hat stattfinden können. Diese Zahl nennen wir die Einbauzahl. Tabelle 5 enthält die mittleren Einbauzahlen, berechnet aus Tabelle 4.

[1]) Das „etwa" soll bedeuten, daß der *D*-Verteilungsquotient hierbei nicht berücksichtigt ist.

$$D\text{-Verteilungsquotient} = \frac{\text{Verhältnis } D/H \text{ in der } C\text{—Wasserstoffbindung}}{\text{Verhältnis } D/H \text{ im Wasser}},$$

sofern $C-H$-Bindung und Wasser im Gleichgewicht stehen.

Tabelle 5.

	Hefegummi	Glykogen	Restzellwände
Glucose	2·24	1·82	2·72
Mannose	1·08	1·72	3·66
Fructose	2·20	0·86	3·20

Wir wollen nur die unterstrichenen Werte hierbei diskutieren. Das sind die Einbauzahlen von den Substanzen, deren Bausteine jeweils vor der Polysaccharidbildung eine Hexoseumwandlung haben durchmachen müssen. Die nicht unterstrichenen Zahlen wollen wir deshalb nicht diskutieren, weil hierbei eventuell unverändertes Material neben verändertem verwendet worden ist, sich also möglicherweise mehrere Mechanismen überlagert haben.

Es fragt sich nun, wieweit die gefundenen Einbauzahlen durch einen einfachen Mechanismus verständlich zu machen sind.

Das Eintreten von zwei Wasserstoffatomen aus dem Wuchswasser in Kohlenstoffwasserstoff-Bindung läßt sich relativ einfach mit Hilfe der Lobry de Bruyn und van Ekensteinschen Umlagerung, wie sie bei Wolfrom und Lewis[1]) beschrieben ist, erklären, sofern diese Umlagerung, wenigstens fermentativ, zu einem Gleichgewicht führt.

$$\begin{array}{ccccc} H-\overset{1}{C}=O & & H-\overset{1}{C}-OH & & H-\overset{1}{C}=O \\ | & \rightleftarrows & \| & \rightleftarrows & | \\ H-\overset{2}{C}-OH & & \overset{2}{C}-OH & & HO-\overset{2}{C}-H \\ | & & | & & | \\ \text{Glucose} & & \text{Endiol} & & \text{Mannose} \\ & & \updownarrow & & \\ & & H-\overset{1}{C}H-OH & & \\ & & | & & \\ & & \overset{2}{C}=O & & \\ & & | & & \\ & & \text{Fructose} & & \end{array}$$

Nach beliebig viel Durchgängen durch das Gleichgewicht müßten alle Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 durch Wasserstoff aus dem Lösungswasser ersetzt sein, weil in den *OH*-Gruppen des Endiols zwei Wasserstoffatome leicht austauschbar sind. Damit wäre eine Einbauzahl 2 sehr gut durch die Hexosenumwandlung allein erklärbar.

---

[1]) Wolfrom, M. L. und Lewis, W. H., J. Amer. chem. Soc. **50**, I (1928) 842.

Nun ist allerdings die Bedingung des beliebig häufigen Durchgangs durch das Gleichgewicht sicher nicht erfüllt, denn dann dürften sich, wie oben ausgeführt, bei Ernährung mit den verschiedenen Hexosen keine Unterschiede im *D*-Gehalt eines isolierten Polysaccharids bemerkbar machen. Es wird also bei der Hexosenumwandlung, speziell in den vorliegenden Fällen, nicht die Einbauzahl 2 voll erreicht worden sein.

Infolgedessen kann man annehmen, daß der *D*-Gehalt des Glykogens vielleicht auf die Hexosenumwandlung allein zurückzuführen ist, da dessen Einbauzahl wesentlich unter 2 liegt.

Der *D*-Gehalt des Gummis ist mit diesem Schema allein schon nicht mehr erklärbar. Es scheint so, als ob bei der Bildung von Gummi aus Glucose oder Fructose noch an einer dritten Stelle im Baustein Wasserstoff aus dem Wasser in Kohlenstoffbindung gelangen kann. Diese dritte Stelle könnte sein das Kohlenstoffatom 3 durch eine Weiterenolisierung, oder das ringschließende Kohlenstoffatom 5, vielleicht aber auch eine Stelle, die bisher noch nicht durch besondere Reaktionsfähigkeit aufgefallen ist.

Noch komplizierter muß die Zellwandsynthese vor sich gegangen sein. Bei den Restzellwänden ist die Einbauzahl nahe 4. Es gibt im ganzen also mindestens vier Stellen im Baustein, wo bei Hexoseumwandlung und Zellwandsynthese Wasserstoff aus dem Wasser in nichtauswaschbarer Form hingelangen kann. An ein einfaches Bild der Synthese ist hier nicht zu denken[1]).

Zum Schluß dieses Abschnittes machen wir nochmals darauf aufmerksam, daß, bei der Berechnung der Einbauzahlen, an den beweglichen Wasserstoffatomen die Einstellung eines Gleichgewichtes mit dem *D*-Verteilungsquotienten 1 angenommen worden ist. Nach experimentellen Arbeiten von Klar[2]) sowie nach einer theoretischen Arbeit von Wirtz[3]) ist allerdings eher ein *D*-Verteilungsquotient von 0·8 bis 0·9 als 1 anzunehmen. Damit würden die Einbauzahlen von Glykogen, Gummi und Restzellwänden noch näher an 2 bzw. 3 bzw. 4 heranrücken.

---

[1]) Es muß bemerkt werden, daß die Möglichkeit einer Zerlegung der C_6-Bausteine in je zwei C_3-Körper stets offen bleibt, etwa nach der Art des sich schnell einstellenden Gleichgewichtes Hexosediphosphat ⇄ 2 Dioxyacetonphosphorsäure (Meyerhof, O., Naturwiss. **24** (1936) 689), wobei ein so hoher *D*-Einbau ohne weiteres verständlich wäre. [2]) Klar, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335. [3]) Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 140.

Über die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen von Resorcin und Pyrogallol in schwerem Wasser.

Von

K. H. Geib.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 8. 37.)

Es wird über Austauschversuche von „schwerem“ (und leichtem) Resorcin und schwerem Pyrogallol in leichtem (und schwerem) Wasser berichtet. Die von Münzberg mehr qualitativ beobachteten Austauscheffekte wurden insbesondere nach der quantitativen Seite hin untersucht.

Beim Resorcin werden bei 230° C nur fünf von sechs Wasserstoffatomen ausgetauscht. Dem nicht austauschbaren Wasserstoffatom kann mit ziemlicher Sicherheit die meta-Stellung zugewiesen werden. Die Geschwindigkeit des durch H^+-Ionen katalysierten Austausches der (4) und (6) D-Atome von schwerem Resorcin wird durch den Ausdruck beschrieben:

$$\log k_{(4,6)} = 11{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5 - (20{\cdot}500 \pm 700)/2{\cdot}3\,RT \qquad (\text{Mol/Liter})^{-1}\ \text{sec}^{-1}.$$

Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion von leichtem Resorcin mit D_3O^+-Ionen ist bei 65° C 0·7 bis 1 mal so schnell. Es wird auf die Ähnlichkeit mit der säurekatalysierten Mutarotation der Glucose hingewiesen. Das Kernwasserstoffatom (2) des Resorcins wird etwa sechsmal langsamer ausgetauscht. Die Reaktion in alkalischen Lösungen ist sicher komplizierterer Natur. Die nebeneinander verlaufenden Reaktionen werden diskutiert; für eine Reihe von ihnen kann ein ungefähres Geschwindigkeitsverhältnis angegeben werden. Es wurde festgestellt, daß der Austausch auch durch Acetationen katalysiert wird. Die Katalyse durch undissoziierte Essigsäure hingegen ist so schwach, daß sie nicht festgestellt werden kann. In Wasser allein ist der Austausch von der Konzentration des Resorcins unabhängig und mindestens 5000 mal so langsam wie in norm. *HCl*. Die Aktivierungsenergie ist für die Reaktion in alkalischer Lösung und in neutraler Lösung etwa ebenso hoch wie in saurer.

Beim Pyrogallol tauschen die Kernwasserstoffatome (4) und (6) gleich schnell aus, bei 65° C mit H^+-Ionen als Katalysator halb so schnell wie beim Resorcin. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß ist etwa gleich hoch wie beim Resorcin. Das dritte Kernwasserstoffatom (5) tauscht bei 65° C 2000 mal langsamer aus. Dieser Unterschied in den Austauschgeschwindigkeiten der Wasserstoffatome (4) und (6) gegenüber (5) kann auf einen Unterschied in den Aktivierungsenergien zurückgeführt werden.

Einleitung.

Die Verwendung von schwerem Wasser hat es ermöglicht, in zahlreichen Fällen in wässerigen Lösungen einen homogenen Austausch zwischen den Wasserstoffatomen des Lösungsmittels und

solchen des gelösten Stoffes festzustellen[1]). Es hat sich dabei gezeigt[2]), daß an Sauerstoff und Stickstoff gebundene H-Atome bei Zimmertemperatur „unmeßbar" schnell gegen die Wasserstoffatome des Wassers ausgetauscht werden. Dagegen werden an C-Atome gebundene H-Atome bei Zimmertemperatur unmeßbar langsam ausgetauscht, wofern nicht besondere Austauschmöglichkeiten etwa durch „Umlagerung"[2]) (z. B. Keto-Enol-) oder Abdissoziation von H^+-Ionen (z. B. bei Acetylen) bestehen.

Die Untersuchung derartiger Austauschmöglichkeiten erscheint besonders reizvoll bei aromatischen Verbindungen, da man erwarten kann, dadurch das Bild der aromatischen Chemie ganz wesentlich zu vervollständigen.

Bei Phenolen wurde kürzlich festgestellt, und zwar von Münzberg[3]) bei mehrwertigen Phenolen, besonders Pyrogallol und Resorcin und von Ingold[4]) und Mitarbeitern beim Phenol, daß außer dem momentanen Austausch der Hydroxylwasserstoffatome in alkalischer, schwieriger in neutraler Lösung ein langsamer Austausch auch einiger Kernwasserstoffatome gegen Wasserstoffatome des Lösungsmittels eintritt. Ein Teilergebnis der vorliegenden Untersuchungen soll hier vorweggenommen werden: Etwa gleich schnell wie in alkalischer Lösung ist (beim Resorcin) der durch H^+-Ionen katalysierte Austausch. Ein solcher Austausch von Kernwasserstoffatomen konnte mit Sicherheit bisher nur bei Wasserstoffatomen in ortho- oder para-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe beobachtet werden (vgl. S. 222).

Von Münzberg wurde die Frage aufgeworfen nach dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen die einzelnen Kernwasserstoffatome ausgetauscht werden. Aus seinen Versuchen glaubte er sehr große Unterschiede in den Austauschgeschwindigkeiten der verschiedenen Kernwasserstoffatome etwa von Pyrogallol oder auch Resorcin folgern zu müssen, insbesondere bei diesen Phenolen auch beträchtliche Unterschiede in den Geschwindigkeiten, mit denen zwei im betreffenden Molekül ganz symmetrisch angeordnete Kernwasser-

[1]) Es soll betont werden, daß hier und im folgenden die summarische Feststellung: Wasserstoffatome wurden ausgetauscht, nichts über den Mechanismus aussagen soll, der natürlich als Austausch von Wasserstoffionen bezeichnet werden müßte. [2]) Vgl.: Bonhoeffer und Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (**1937**) 135, und die dort angegebene Literatur. [3]) Münzberg, F. K., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) **23** und **39**. [4]) Ingold, Raisin und Wilson, J. chem. Soc. London **1936**, 1637.

stoffatome ausgetauscht werden. Dieser Befund konnte nur durch Annahme von starr vorliegenden Doppelbindungen gedeutet werden. Die vorliegenden Untersuchungen konnten bei diesen beiden Molekülen keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein starrer Doppelbindungen erbringen, denn es konnten keine Unterschiede in der Austauschgeschwindigkeit von zwei symmetrisch gelegenen Kernwasserstoffatomen aufgefunden werden. In den übrigen Punkten fügen sich die Ergebnisse Münzbergs in diese wesentlich weiter ausgedehnten Untersuchungen gut ein.

Arbeitsweise.

Der Austausch zwischen den Wasserstoffatomen der organischen Substanz und des Wassers wurde dadurch festgestellt, daß nach der Reaktion Wasser und Substanz isoliert und dann der *D*-Gehalt des Wassers aus dem Versuch sowie des Wassers aus der Verbrennung der organischen Substanz miteinander verglichen wurden[1]).

Die *D*-Gehaltsbestimmung des Wassers geschah nach der von Harteck[2]) angegebenen Wärmeleitfähigkeitsmethode.

Wenn der Rückaustausch „schwer" gemachter organischer Substanz in verdünnten Lösungen von gewöhnlichem Wasser untersucht wurde, erübrigte sich natürlich die *D*-Gehaltsmessung des Versuchswassers. In allen anderen Fällen wurde das Versuchswasser vor der Bestimmung des *D*-Gehaltes zur Reinigung von etwa vorhandenen Verunreinigungen durch das Verbrennungsrohr geschickt (Quarzrohr mit Platinblech, Verbrennung im Sauerstoffstrom, Anschluß an Hochvakuumapparatur, Fig. 1)[3]).

Die Versuche wurden meist folgendermaßen ausgeführt. Abgemessene Mengen der Substanz (5 bis 10 mg) und des Wassers (alkalisch, neutral oder sauer) wurden in einem Röhrchen aus Jenaglas eingeschmolzen. (Im Vakuum für alle Versuche bei über 100° C.) Als Thermostaten wurden hauptsächlich Wasserbäder, die durch den Dampf siedender Flüssigkeiten geheizt wurden, verwandt. Bei den Versuchen über die Geschwindigkeit der Austauschreaktionen wurde die Reaktionslösung

---

[1]) Bei Analysemethoden, die einen Austausch lediglich aus der Änderung des *D*-Gehaltes des Wassers vor und nach dem Versuch errechnen, besteht insbesondere bei Anwendung geringer Wassermengen die Gefahr der Einschleppung von leichtem Wasser an irgendeiner Stelle des Versuches. Und verhältnismäßig geringe Änderungen im *D*-Gehalt des Versuchswassers entsprechen bei derartigen Versuchen beträchtlichen Austauscheffekten bei der in wesentlich kleinerer Menge vorhandenen gelösten Substanz (vgl. dazu etwa auch Jungers und Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 460. [2]) Harteck, P., Z. Elektrochem., demnächst. Vgl. dazu: Geib und Steacie, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 215. Reitz und Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 424 bis 434. [3]) Vgl. auch: Geib und Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 459.

in den meisten Fällen nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur neutralisiert (mit $^1/_{100}$ norm. *HCl* oder *NaOH*, oder mit Silberoxyd). Die Neutralisation unterblieb nur bei den Versuchen mit schwerem alkalischem Wasser, deren Ergebnisse daher auch bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend weniger genau sind. Die Neutralisation ist besonders wichtig bei Versuchen in wenig konzentrierten

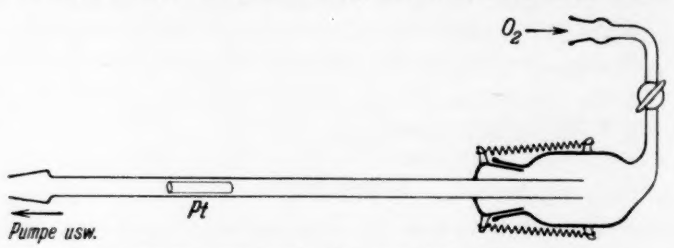


Fig. 1. Verbrennungsrohr (Quarz mit Normalschliffen).

Lösungen, da sonst bei der nachfolgenden Abdestillation (im Vakuum) oder Sublimation des Wassers die Konzentration der katalysierenden Säure oder Base ganz wesentlich anstiege. Die Neutralisation wurde daher meist durch Zugabe eines empfindlichen Indikators kontrolliert.

Bei genügend schneller Abdestillation, erst recht bei einer Sublimation des Versuchswassers, tritt erfahrungsgemäß keine nennenswerte Fraktionierung des Wassers ein, es wird ja dann die jeweilige Oberfläche entfernt, ehe eine Ver-

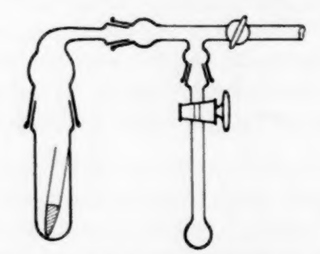


Fig. 2a. Gefäß zum Abdestillieren von schwerem Wasser.

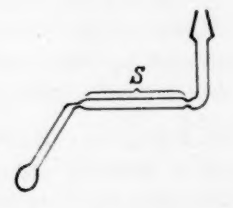


Fig. 2b. Gefäß zur Vakuum-Sublimation.

mischung mit den inneren Schichten stattfindet. Nach Abdestillation des Wassers wurde das Röhrchen, wie Fig. 2b zeigt, zusammengeblasen (ein Hineinkondensieren von Wasser aus der Gebläseflamme kann man leicht durch vorheriges Erhitzen der angrenzenden Rohrteile vermeiden). Es wurde dann wieder evakuiert und die organische Substanz unter fortgesetztem Abpumpen in das Rohrstück *S* der Fig. 2b hineinsublimiert. Im Vakuum wurde dann das Rohr *S* an den beiden Enden abgeschmolzen.

Erst kurz vor der Verbrennung wurde dies Röhrchen an den Enden abgeschnitten und anschließend sofort in das mit dem Sauerstoff gefüllte Verbrennungsrohr hineingeschoben. Das erhaltene Wasser wurde in einem U-Rohr von $-80°$ C aufgefangen und dann in Kölbchen der in Fig. 2a (rechts) gezeigten Art hineingefroren.

Versuchsergebnisse.

Zur Auswertung der Versuche.

Die Ergebnisse aller Austauschversuche liefern unmittelbar das Verhältnis der (molaren) *D*-Gehalte von Verbrennungswasser aus der organischen Substanz zu denen des Versuchswassers. Multipliziert man dies Verhältnis mit der Gesamtzahl n_H der in einem Molekül der betreffenden Substanz vorhandenen Wasserstoffatome, so erhält man eine Zahl

$$Z_1 = \frac{D\text{-Gehalt des Substanzwasserstoffs}}{D\text{-Gehalt des Wasserwasserstoffs}} \cdot n_H.$$

Diese Zahl Z_1 gibt ohne weiteres ein anschauliches Bild von dem Ausmaß, in dem Wasserstoffatome der gelösten Substanz durch solche des Lösungswassers ersetzt worden sind. Sie wäre genau gleich der mittleren Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome, wenn im Gleichgewicht das Deuteriumisotop gleich häufig im Wasser wie in der betrachteten Bindung an die organische Substanz aufgefunden würde; d. h. wenn der Verteilungskoeffizient, das Verhältnis

$$V_i = \frac{\%\,D_i}{\%\,H_i} : \frac{\%\,D_{\text{Wasser}}}{\%\,H_{\text{Wasser}}},$$

gleich 1 wäre. ($\%\,D_i$ = Anzahl der *D*-Atome in der Bindung *i* in je 100 Molekülen der organischen Substanz. $\%\,D_i + \%\,H_i = 100$.)

Im allgemeinen ist dieser Verteilungskoeffizient für zwei verschiedene Bindungen eines Moleküls verschieden. Sehr häufig liegt *V* in der Nähe von 1[1]), so daß dann Z_1 nicht besonders stark von der wahren Zahl *Z* der ersetzten Wasserstoffatome abweicht. Bei den von 1 abweichenden Verteilungskoeffizienten ist der Unterschied zwischen Z_1 und *Z* um so geringer, je höher der *D*-Gehalt des Wassers ist (unter der Voraussetzung, daß der Verteilungskoeffizient vom *D*-Gehalt des Wassers unabhängig ist). Dies möge aus der folgenden Übersicht (Tabelle 1) hervorgehen.

Tabelle 1. **Relativer *D*-Gehalt beim Austausch mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen *D*-Gehalten des Wassers.**

(Mol-)% *D* des Gleichgewichtswassers	% *D* : % *H* im Wasser	*V* = 0·25	0·333	0·5	0·8	0·85	1	2	4
1	1 : 99	0·252	0·335	0·503	0·802	0·851	1	1·98	3·88
10	1 : 9	0·270	0·357	0·526	0·816	0·863	1	1·82	3·08
33·3	0·5	0·333	0·428	0·6	0·858	0·895	1	1·5	2
50	1	0·4	0·50	0·667	0·889	0·92	1	1·333	1·6
66·7	2	0·5	0·60	0·75	0·923	0·945	1	1·20	1·333
80	4	0·625	0·715	0·833	0·952	0·966	1	1·11	1·18
90	9	0·77	0·835	0·91	0·975	0·98	1	1·05	1·08
95·25	20	0·875	0·915	0·955	0·99	0·99	1	1·025	1·035

1) Vgl. dazu die Berechnungen von Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 121 und Z. Elektrochem. **43** (1937) 662.

Es sind hier für verschiedene D-Gehalte des Wassers und verschiedene Verteilungskoeffizienten die Werte des Verhältnisses D-Gehalt von Substanzwasserstoff zu D-Gehalt des Wasserwasserstoffes angegeben für den Fall, daß sich alle Wasserstoffatome der Substanz mit dem gleichen Verteilungskoeffizienten ins Gleichgewicht gesetzt haben. Den gleichen Wert hat das oben definierte Z_1 für den Fall, daß nur ein Wasserstoffatom mit dem Wasser im Austauschgleichgewicht steht, alle anderen Wasserstoffatome aber überhaupt nicht reagieren. Wenn mehrere Wasserstoffatome eines Moleküls mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten im Austauschgleichgewicht mit dem Wasser sich befinden, so setzt sich — wie man leicht sieht — diese Zahl Z_1 additiv aus den entsprechenden Tabellenwerten für die einzelnen Wasserstoffatome zusammen.

Austauschversuche an Resorcin.

1. Anzahl der austauschenden Wasserstoffatome und Bedingungen für die Einstellung des Austauschgleichgewichts.

In Tabelle 2 sind alle die Versuche zusammengetragen, die bis zur annähernden Erreichung eines Austauschgleichgewichtes ausgedehnt wurden.

Im Tabellenkopf bedeuten: % D_R D-Gehalt im Resorcin
% D_W D-Gehalt im Wasser nach dem Austausch

Z_1 ist der sechsfache Wert des Verhältnisses dieser beiden Zahlen.

Im Zusammenhang mit den Ausführungen zu Tabelle 1 sieht man daraus, insbesondere aus den Versuchen Nr. 3 und 4, daß fünf Wasserstoffatome unter all diesen Bedingungen ausgetauscht wurden. Münzberg glaubte, daß bei seinen Versuchen alle sechs Wasserstoffatome im Austauschgleichgewicht ständen, und zwar vier (zwei Hydroxyl- und zwei Kernwasserstoffatome) mit einem Verteilungskoeffizienten von etwa 1 und zwei Kernwasserstoffatome mit einem solchen von etwa 0·25.

In der letzten Spalte ist ein Verteilungskoeffizient für die drei austauschbaren Kernwasserstoffatome berechnet, und zwar unter der Annahme, 1. daß der Verteilungskoeffizient für diese drei Wasserstoffatome gleich ist, 2. daß der Verteilungskoeffizient für die beiden Hydroxylwasserstoffatome gleich 1 ist. (Innerhalb der Genauigkeit der bisher dazu ausgeführten Versuche ist dies der Fall.)

Sonderliche Genauigkeit kommt den hier errechneten Verteilungskoeffizienten nicht zu, da bei den höheren D_2O-Gehalten, bei denen die in dieser Arbeit angewandte Meßmethode am genauesten arbeitet, die Empfindlichkeit gegen Variationen des Verteilungskoeffizienten nur gering ist (vgl. Tabelle 1).

Mit steigender Temperatur nimmt dieser Verteilungskoeffizient allem Anschein nach ein wenig ab. Die Gleichgewichtstemperatur

dürfte bei den Versuchen Nr. 10 bis 14 etwa 140° bis 160° betragen, je nach der Geschwindigkeit des Abkühlens.

Für unsere Betrachtungen ist es völlig ausreichend zu wissen, daß der Verteilungskoeffizient etwa 0·8 beträgt, was auch mit den theoretischen Abschätzungen von WIRTZ (loc. cit.) gut übereinstimmt.

Tabelle 2.

Nr.	°C	Lösung	Dauer	% D_R	% D_W	$\frac{\% D_W}{\% D_R}$	Z_1	
1	20	0·15 norm. *KOH*	60 Tage	28·5	36·0	0·79	4·75	0·88
2	20	0·15 „ *KOH*	17 Std. 220° u. 60 Tage 20°	29·3	36·0	81·5	4·90	
3	100	0·013 norm. *HCl*	3 Tage	—	97	79	4·75	
4	100	0·15 „ *KOH*	3 „	74·0	90	81·5	4·90	
5	100	0·15 „ *KOH*	7 „	45·0	58	77·5	4·65	
6	100	0·15 „ *KOH*	10 „	28·0	36	77·5	4·65*)	0·80
7	100	0·15 „ *KOH*	14·5 Std.	27	36	75	4·5	
8	100	0·15 „ *KOH*	65 Min.	27·3	36	76	4·55	
9	100	0·15 „ *KOH*	15 „	27	36	75	(4·5)	
MÜNZBERG	100	0·1 norm. *KOH*	150 Tage	—	0·5	—	4·6	0·87
10	220	0·15 „ *KOH*	2 Tage	27·5	36	76·5	4·6	
11	220	0·15 „ *KOH*	10 „	26·5	36	73·5	4·4	0·80
12	220	0·15 „ *KOH*	18 Std.	28	36	77·5	4·65	
13	220	0·15 „ *KOH*	44 „	27·5	36	76·5	4·6	
14	210	0·15 „ *KOH*	40 „	64·5	81	79·5	4·77	
MÜNZBERG	200	0·1 norm. *KOH*	20 Std.	—	0·5	—	4·42	0·80
MÜNZBERG	235	0·1 norm. *KOH*	20, 80 und 160 Std.	—	0·5	—	4·42	

*) Nach Ansäuern mit starker *HCl*, Eintrocknen im Vakuum, Sublimation, war das Resorcin wieder leicht ($Z_1 = 0·12$); ebenso bei anderen Versuchen (100° 2 Minuten, 6 Minuten, 4 Stunden, 14 Stunden, 44 Stunden).

2. Über die Geschwindigkeit des Austausches.

Vorversuche.

a) Resorcin und schweres Wasser, alkalisch. (Tabelle 3.)

Zu all diesen Versuchen wurde dieselbe Ausgangslösung verwandt: 1·315 g Resorcin, 1·61 g *HDO* (50% D_2O), 10 mg Ätzkali. Die Vorratslösung wurde zwischen dem Ansetzen der Versuche bei −80° C aufbewahrt. Die Zeiten, die sie bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurden für die Aufstellung der folgenden Tabelle berücksichtigt. Nicht berücksichtigt werden konnte der Effekt, daß beim Abdestillieren des Wassers die Reaktion noch langsam weiter ging.

Tabelle 3.

100° C		2 Min.	6 Min.	15 Min.	65 Min.	850 Min.	14000 Min.
	$Z_1 =$	3·3	3·9	4·5	4·55	4·5	4·65
56° C		75 Min.	480 Min.				
	$Z_1 =$	3·5	4·1				
20° C		420 Min.	500 Min.	2000 Min.	85000 Min.		
	$Z_1 =$	2·8	3·1	3·5	4·75		

b) Schweres Resorcin in leichtem Wasser.

Eine größere Menge, etwa 300 mg, schweres Resorcin wurde durch einwöchiges Erhitzen mit schwerem Wasser hergestellt: Versuch Nr. 5 der Tabelle 2, $Z_1 = 4·65$. (D-Gehalt des Wassers aus verbranntem Resorcin 45%, D-Gehalt des Austauschwassers 58%.) Um den Hydroxylwasserstoff leicht zu machen, war dieses Resorcin in einem großen Überschuß von H_2O aufgelöst, danach wie üblich getrocknet und sublimiert worden; der D-Gehalt des daraus durch Verbrennung erhaltenen Wassers war 26·5% (Z_1 — bezogen auf 58% iges D_2O — $= 2·75$). Beim Sublimieren war indessen bereits wieder ein Austausch zwischen O- und C-gebundenen Wasserstoffatomen eingetreten. Nach nochmaligem Auflösen in H_2O war $Z_1 = 2·0$. Die mit diesem Resorcin ausgeführten Rückaustauschversuche gehen aus der Tabelle 4 hervor.

Tabelle 4.

C_R	Lösung	Minuten	°C	Z_1	
	Ausgangsresorcin			2·70	
	H_2O	15	20	2·00	
0·28	0·01 norm. HCl	17	25	2·05	mit 0·01 norm. KOH genau neutralisiert
0·28	0·01 „ HCl	5	60	1·93	
0·18	0·01 „ HCl	36	60	1·80	
0·20	0·1 „ HCl	10	25	0·6	mit überschüssigem $KHCO_3$ neutral.
0·18	„ HCl	7·5	80	0·08	
0·22	0·01 „ $NaOH$	5	100	1·67	neutral. mit KH_2PO_4
0·2	mol. $KHCO_3$ + 0·5 mol. KH_2PO_4	5	67	0·8	

Es war nicht angängig, mit überschüssigem $KHCO_3$ oder KH_2PO_4 zu neutralisieren, da auch mit diesen Substanzen, wie man sieht, unter geeigneten Bedingungen ein Austausch eintreten kann. Diese Versuche dienten im wesentlichen zur Information über die anzuwendenden Reaktionsbedingungen und bestätigten den schon in Tabelle 2 mitgeteilten Befund des leichten Austausches von Resorcin mit Säure.

Hauptversuche.

a) Der Austausch von schwerem Resorcin in leichtem Wasser.

Die Anwendung von schwerem Resorcin und leichtem Wasser für die Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Austauschprozesse hat viele wesentliche Vorteile, besonders:

1. Bei Anwendung eines großen Überschusses von Wasser ist es nicht erforderlich, den D-Gehalt des Wassers zu messen, da dieser sich praktisch nicht ändert.

2. Eine Einscheppung von leichtem Wasser beim Hantieren mit den Lösungen ist ganz unbedenklich.

3. Man kann leicht beliebig genau eingestellte Normalsäure- und Alkalilösungen für die Ausführung der Versuche verwenden. Ebenso bestehen keine Schwierigkeiten bei der Neutralisation der Reaktionslösungen zum Zwecke des „Abstoppens" der Reaktion.

4. Der letzte Teil des Austausches ist sehr genau feststellbar (Z_1 zwischen 0 und etwa 1), während vergleichsweise bei der Arbeit von MÜNZBERG der über $Z_1 = 4$ hinausgehende Austausch aus einer Änderung des D-Gehaltes von 71 auf 68% des Ausgangs-D-Gehaltes festgestellt werden mußte.

Als Ausgangsmaterial diente das in Tabelle 2, Nr. 14, aufgeführte Resorcin.

Es war durch Erhitzen von 384 mg käuflichem Resorcin, 873 mg D_2O (99% ig) und 3·5 mg KOH hergestellt worden. Nach dem Austausch war der D-Gehalt des Versuchswassers zu 81% bestimmt worden (aus den angewandten Mengen und dem Ausmaß des Austausches berechnet: 83%). Für einen Teil der Versuche (*) war dies schwere Resorcin in „absolutem" Äther gelöst, dann getrocknet und sublimiert worden. Der Äther hatte aber Spuren von Wasser enthalten und bei der Sublimation-Destillation hatte ein Austausch des leichter gewordenen Hydroxylwasserstoffes mit Kernwasserstoffatomen stattgefunden. Dieser Austausch entsprach einer Reaktion von 15 Minuten bei 64° C mit 0·01 norm. HCl und wurde bei allen Versuchen in den angegebenen Reaktionszeiten entsprechend berücksichtigt.

Nach den vorangegangenen Untersuchungen bestand kein Zweifel, daß in diesem Präparat fünf von sechs Wasserstoffatomen im Austauschgleichgewicht mit dem 81%igen D_2O gestanden hatten. Der Verlauf des Rückaustausches dieses Resorcins wurde in verschiedenen Lösungen (sauer, alkalisch, neutral, Puffer), verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die meisten Versuche wurden bei 65° C (siedender Methylalkohol) und Konzentrationen um 2 Gewichtsproz. ($\sim$ 0·2 mol.) Resorcin ausgeführt.

Z_1^*. In den folgenden Tabellen und Kurven wird der Verlauf des Rückaustausches durch die Abnahme der Größe Z_1^* (sechsfacher Wert des Verhältnisses D-Gehalt des Resorcin-Verbrennungswassers: D-Gehalt (81%) des zum „Schwermachen" verwandten Wassers) gekennzeichnet. Etwas größer als Z_1^* ist die mittlere Anzahl der noch

nicht — aus dem zum Rückaustauschen verwandten H_2O — ersetzten Wasserstoffatome eines Resorcinmoleküls.

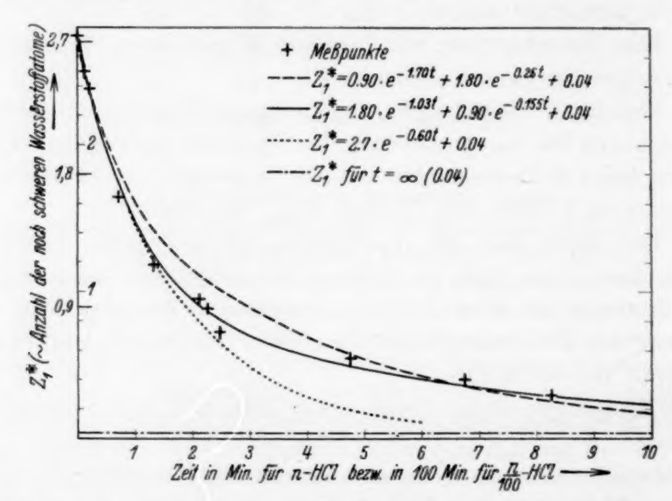


Fig. 3. Verlauf des durch *HCl* katalysierten Austausches bei Resorcin bei 65° C.

Tabelle 5. Resorcinrückaustausch mit $^1/_{100}$ norm. *HCl*.

Vers. Nr.	Temperatur °C	Resorcin-Konzentration Mol/Liter Lösungsmittel C_r	Reaktionsdauer t Min.	$\frac{6 \cdot D_{\text{Resorcin}}}{D_{\text{Herstellungswasser}}}$ Z_1^*	Verhältnis zur Geschwindigkeit bei 64° C
1	34·7	0·19	2850	1·12	1 : 18·5
2	64·7	0·18	0 (1 Min bei 20° C)	2·74	
3		0·32	12·5	2·50	
4		0·19	20	2·38	
5		0·18	70	1·64	
*6		0·013	130	1·18	
7		0·18	210	0·95	
*8		0·040	225	0·88	
9		0·18	240 (24 Min. mit 0·1 norm. *HCl*)	0·71	
10		0·10	475	0·54	
*11		0·59	675 (123 Min. mit 0·055 norm. *HCl*)	0·43	
12		0·18	825	0·29	
13	100	0·16	6·5	1·31	19
14	100	0·17	36	0·28	23·5

* Das zum Versuch verwandte Resorcin war in absolutem Äther umgelöst worden.

Tabelle 6. **Resorcinrückaustausch alkalisch.** Das Resorcin (C_R Mole pro Liter Lösungsmittel) wurde aufgelöst in Natronlauge der Konzentration C_{NaOH}.

Nr.	Temp. °C	C_{NaOH} norm.	C_R mol.	t Min.	Z_1^*	Verhältnis zur Geschwindigkeit mit gleichkonz. HCl
*15	65	0·01	0·01	250	0·21	4·3
16	65	0·01	0·09	75	1·85	1 : 1·25
17	65	0·01	0·18	210	1·06	1 : 1·27
18	65	0·01	0·18	1260	0·20	1 : 1·15
19	65	0·01	0·5	235	1·45	1 : 2·3
20	65	0·01	0·84	280	1·05	1 : 1·65
21	65	0·1	0·20	127	0·19	1 : 1·1
*22	65	1	0·19	16	0·34	1 : 2·1
*23	65	5·1	0·12	3·5	0·80	1 : 7
24	100	0·01	0·175	42·5	0·30	1 : 1·3

Tabelle 7. **Resorcinrückaustausch mit H_2O in neutraler Lösung.**

Nr.	Temp. °C	C_R mol.	t Min.	Z_1^*	Verhältnis zur Geschwindigkeit mit $^1/_{100}$ norm. HCl gleicher Temperatur
			0	2·74	1 :
25	35	0·17	16750	2·10	24
26	65	0·15	560	2·34	24
†27	65	~ 0·15	1320	1·87	23
28	65	0·16	3850	1·68	51
*29	65	0·15	17600	1·26	(135)
*30	65	0·21	18750	0·56	46
†*31	65	0·009	18450	0·36	27
*32	65	0·015	18750	0·52	42
*33	65	0·044	17850	0·78	70
34	65	0·09	10350	1·09	63
*35	65	0·55	9960	0·75	35
36	100	0·16	60	2·36	57
37	100	0·17	300	1·31	49

Tabelle 8. **Versuche mit Essigsäure-Acetatpuffern bei 65° C.**

Nr.	Konzentrationen (mol.)			p_H	t Min.	Z_1	Verhältnis zur Geschwindigkeit in 0·01 norm. HCl
	Resorcin	Acetat	Essigsäure				
*38	0·14	0·05	0·001	6·4	840	1·27	1 : 6·5
*39	0·17	0·10	0·001	6·7	123	1·91	1 : 3·3
*40	0·17	0·005	0·05	3·7	123	2·38	1 : ~ 25
*41	0·12	0·01	0·1	3·7	1380	1·68	1 : 22
		0·01	—	—	—	—	1 : 33
			—	3·7	—	—	1 : 50
			H_2O	—	—	—	1 : 50

b) Säurekatalysierter Austausch des Resorcins in D_2O.

Tabelle 9.

Nr.	c_R	c_{HCl}	Temp. °C	t Minuten	Z_1	Umgerechnet auf Z_1^* (Fig. 3)	Minuten $^1/_{100}$ norm. HCl	$\frac{k_{HCl}}{k_{DCl}}$
1	0·22	0	3	0·75	1·90	2·74		
2	0·22	0	20	30	1·85	–		
3	0·2	0·0132	65	34	2·54	2·13	35	1·28
4	0·2	0·0132	65	101	3·40	1·32	120	1·11
5	0·23	0·0135	65	105	3·45	1·27	128	1·10
6	0·23	0·0135	100	4300	4·75	0·04		

Diese Versuche bezweckten, das Verhältnis der Geschwindigkeiten des durch H^+- und D^+-Ionen katalysierten Austausches zu ermitteln. Bei diesen Versuchen wurde mit einem mehrfachen Überschuß (1 bis 2 mg) Ag_2O neutralisiert. Wegen der geringen Löslichkeit und der geringen Dissoziation des Ag_2O ist man dabei sicher, keinen neuen Katalysator in die Lösung hineingebracht zu haben. Das davon abdestillierte Wasser hatte bei den Versuchen 3 bis 6 einen D-Gehalt von 97 bis 98%, bei den Versuchen 1 und 2 über 90%. Daß bei den kurz dauernden Austauschversuchen in neutraler Lösung, bei denen nur die Hydroxylwasserstoffe austauschten, ein Z_1 von 1·9 statt wie zu erwarten 2 gefunden wurde, mag in kleinen systematischen Fehlern (wie auch bei allen anderen Versuchen) begründet sein. Für die Untersuchung der Kinetik sind sie sicher bedeutungslos.

Diskussion der Austauschversuche mit Resorcin.

Im Zusammenhang mit den sonstigen chemischen Eigenschaften des Resorcins (bei der Bromierung, Nitrierung usw.) kann es kaum zweifelhaft sein, daß das unter unseren Versuchsbedingungen nicht merklich austauschbare Wasserstoffatom sich zu beiden Hydroxylgruppen in meta-Stellung befindet. In dem nebenstehenden Schema sind die austauschbaren Wasserstoffatome durch Fettdruck hervorgehoben. Außerdem ist noch die Stellung der Kernwasserstoffatome zu beiden Hydroxylgruppen angegeben.

H (*m*, *m*)
(*o*, *p*) ***H*** 6 5 4 ***H*** (*o*, *p*)
HO 1 2 3 ***OH***
H (*o*, *o*)

Daß meta-ständige Kernwasserstoffatome bei Phenol höchstens schwer ausgetauscht werden, wurde auch von Ingold und Mitarbeitern dadurch gezeigt, daß *o*, *o*, *p*-Trichlorphenol unter den Bedingungen,

wo Phenol im Kern austauscht, dies nicht tut. Es wurde dieser Befund nun noch durch einen Versuch mit *o, o*-Dimethylphenol erhärtet. (Durch Eintritt einer CH_3-Gruppe in den Kern dürften sich die Verhältnisse weniger ändern als durch *Cl.*)

Nach 3stündigem Austausch in 0·1 alkalischer Lösung bei 200° C und 89% igem D_2O (*D*-Gehalt nach dem Versuch) betrug das wie oben berechnete Z_1 1·82, d. h. außer dem Hydroxylwasserstoffatom war nur ein Kernwasserstoffatom ausgetauscht; nimmt man an, daß unter diesen Bedingungen ein „Austauschgleichgewicht" erreicht war (was sehr wahrscheinlich ist), so kann dies nur das paraständige Wasserstoffatom sein, denn auch mit einem kleinen Verteilungskoeffizienten (vgl. Tabelle 1) hätte sich der Austausch zweier Kernwasserstoffatome durch ein $Z_1 > 2$ bemerkbar machen müssen.

Zu den Versuchen mit *HCl*.

(Vgl. Tab. 5 und Fig. 3.)

Wie aus den Versuchen Tabelle 5 und der Lage der Meßpunkte auf der in Fig. 3 ausgezogenen Kurve hervorgeht, ist die durch Salzsäure katalysierte Reaktion erster Ordnung sowohl in bezug auf *HCl* (bzw. H_3O^+) als auch auf Resorcin, wie man dies ja auch erwartet. Mit anderen als sauren Lösungen konnten keine so einfachen Resultate erhalten werden; es wurden daher die Versuche, die zur Ermittlung des Geschwindigkeitsverhältnisses dienten, mit denen die verschiedenen Kernatome austauschen, in saurer Lösung ausgeführt. Wie man leicht aus der Fig. 3 entnimmt, gibt es keine besonders großen Unterschiede in der Austauschgeschwindigkeit der drei austauschenden Kernwasserstoffatome. Die Versuchsergebnisse werden am besten wiedergegeben durch die in Fig. 3 ausgezogene Linie, die dem entspricht, daß zwei Kernwasserstoffatome gleich schnell, das dritte 6·7 mal langsamer ausgetauscht werden.

Es soll aber nicht behauptet werden, daß die Versuche so genau sind, daß die gestrichelte Kurve, die dem entspricht, daß zwei Kernwasserstoffatome gleich, das dritte 6·5 mal so schnell ausgetauscht werden, mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Beide Kurven wurden unter der Annahme gleicher Verteilungskoeffizienten ($Z_1^i = 0{\cdot}9$) berechnet. Die Annäherung der gestrichelten Kurve an die Meßpunkte könnte durch Annahme verschiedener Verteilungskoeffizienten und noch anderer Konstanten vielleicht noch etwas besser werden. Sicher kann aber ausgeschlossen werden, daß alle drei austauschenden Wasserstoffatome gleich schnell reagieren: dieser Fall würde der punktierten Kurve entsprechen.

Als gleich schnell austauschbare Kernwasserstoffatome werden die ganz symmetrisch liegenden, in (*o, p*)-Stellung zu den beiden Hydroxylgruppen stehenden Wasserstoffatome angesehen. Daß das

zwischen den beiden Hydroxylgruppen stehende Wasserstoffatom (2) träger reagiert als (4) und (6), scheint auch aus der Art der bei der Sulfonierung oder Nitrierung erhaltenen Reaktionsprodukte hervorzugehen. Unter den meisten Reaktionsbedingungen erhält man nämlich nach den Angaben der Literatur (vgl. BEILSTEIN) zunächst 4, 6-, dann 4, 6, 2-substituierte Produkte.

Aktivierungsenergie. Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion mit HCl wurde außer bei 65° noch bei 35° und 100° C untersucht.

Bei diesen Temperaturen wurde nun aber nicht wieder der ganze Verlauf des Austausches festgestellt, sondern es wurden nur wenige Punkte herausgegriffen, und es wurde angenommen, daß bei allen drei Temperaturen dasselbe, durch die ausgezeichnete Linie der Fig. 3 erfaßte Verhältnis in den Austauschgeschwindigkeiten der Kernwasserstoffatome besteht. Diese Annahme ist insofern berechtigt, als man leicht ausrechnen kann, daß dies Geschwindigkeitsverhältnis für 35°, 65°, 100° C sich von 7·8 auf 6·6 und 5·6 verschiebt, wenn der Unterschied in den Austauschgeschwindigkeiten allein durch Unterschiede in den Aktivierungsenergien bedingt ist. Eine derartige Verschiebung des Geschwindigkeitsverhältnisses erschien aber zu gering, um durch die Versuche hinreichend sicher erfaßt zu werden.

Die Aktivierungsenergie ließ sich dann mit einiger Genauigkeit ermitteln, da wegen der verhältnismäßig großen Temperaturspanne an die Genauigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten keine besonderen Ansprüche gestellt zu werden brauchten. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den durch H^+-Ionen katalysierten Austausch der schneller austauschenden (4, 6) D-Atome von schwerem Resorcin wird in ihrer Temperaturabhängigkeit schließlich wiedergegeben durch:

$$k_{(4,6)} = 10^{11 \cdot 5 \pm 0 \cdot 5} \cdot e^{-(20 \cdot 500 \pm 700)/RT}.$$

Mit den angegebenen Fehlergrenzen wäre auch noch ein Verhältnis der Austauschgeschwindigkeiten verträglich, wie es der gestrichelten Kurve der Fig. 3 entspräche. Der oben angegebene Ausdruck würde dann aber nicht $k_{(4,6)}$ wiedergeben, sondern $k_{(2)}$, die Geschwindigkeit, mit der das zwischen den beiden Hydroxylgruppen stehende Kern-D-Atom ausgetauscht wird.

Reaktionsmechanismus: Die Größe des temperaturunabhängigen Faktors ($10^{11 \cdot 5}$) in dem Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante legt es nahe, die Reaktion in ihrem geschwindigkeitsbestimmenden Teil als „normale" Zweierstoßreaktion aufzufassen [vgl. dazu[1])]. Als Reaktionsmechanismen, zwischen denen zu ent-

[1]) MOELWYN-HUGHES, Proc. Roy. Soc. London (A) **157** (1936) 667.

scheiden ist, kommen in Frage (in dem Schema ist der Einfachheit halber nur eine Hydroxylgruppe und der Austausch in para-Stellung angegeben):

$H^+ + D$; H, H, H, H; $O-H$ —I→ $H + D^+$; H, H, H, H; $O-H$

IIa: HD; $O + H^+$:IIb

Wie man sieht, ist der direkte Austauschprozeß I nur eine Zusammenziehung der Schritte IIa und IIb. Daß dem Prozeß IIa, also der Bildung einer Ketoform, eine wirkliche Bedeutung zukommt und nicht nur eine formale, geht außer den zahlreichen bekannten Phenolreaktionen (z. B. Oximbildung bei Phlorogluzin usw.) wohl schon daraus hervor, daß Wasserstoffatome des Benzols größenordnungsmäßig schwerer[1]) ausgetauscht werden. Ohne die Zwischenbildung einer Ketoform ist schließlich der Austausch in alkalischen Lösungen, der — soweit man dies aus den ausgeführten Versuchen sagen kann — ebenso wie der Austausch in H_2O dieselbe Aktivierungsenergie erfordert wie mit H^+-Ionen, nur schwierig zu erklären (vgl. unten). Da IIa endotherm sein dürfte, wäre dieser Schritt als der geschwindigkeitsbestimmende zu betrachten.

Vergleich mit der Mutarotation der α-Glucose.

Der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, der durch HCl katalysierten Mutarotation der α-Glucose lautet in der oben angewandten Form[2]):

$$k = 10^{11 \cdot 29} \cdot e^{-18030/RT}.$$

Die Ähnlichkeit mit dem für den Resorcinaustausch sich ergebenden Ausdruck ist wahrscheinlich nicht nur zufällig; die Verhältnisse sind auch bei dem Vergleich der verschiedenen katalytischen Wirksamkeiten von H_3O^+ und D_3O^+ beim Austausch des Resorcins und bei der Mutarotation sehr ähnlich. Aus den Versuchen der Tabelle 9 kann man wohl mit ziemlicher Sicherheit entnehmen, daß

---

1) Ingold und Mitarbeiter, loc. cit. 2) Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272. Hamill, W. H., La Mer, V. K., J. chem. Physics **4** (1936) 144.

bei 65° C die Austauschgeschwindigkeit mit H^+-Ionen in H_2O (bei schwerem Resorcin) 1 bis 1·4mal so groß ist wie die mit D^+-Ionen in D_2O (bei gewöhnlichem Resorcin). In diesen Bereich fällt ebenso dies Verhältnis bei der Mutarotation.

Diese Analogie zwischen dem Resorcinaustausch und der Mutarotation bildet eine gewisse Stütze für die von BONHOEFFER und REITZ[1]) — aus einem Vergleich der verschiedenen in schwerem und leichtem Wasser untersuchten säurekatalysierten Reaktionen — ausgesprochenen Vermutung, daß bei der Mutarotation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung eines Ketons aus einem Enol ist.

Zu den Versuchen in alkalischer Lösung.

Den Austausch in alkalischen Lösungen eines Phenols, von dem bereits MÜNZBERG annahm, daß er auf einer Keton-„Umlagerung" beruht, kann man sich durch das folgende Schema sehr einfach vorstellen:

$$\text{(Ring: } D;\ H, H, H, H;\ O^-) \underset{\text{I}}{\rightleftarrows} \text{(Ring: } D-+HR;\ H, H, H;\ O) \underset{\text{II}}{\rightleftarrows} \text{(Ring: } DH+R^-;\ H, H, H, H;\ O) \longrightarrow \text{(Ring: } H-+RD;\ O)$$

Im Phenolat⁻-Ion verschiebt sich ein Elektron (Reaktion I), das Ketoion reißt (II) ein Wasserstoffion aus irgendeinem dazu geeigneten Molekül RH (Wasserstoffionen-Donator) und diese Schritte gehen wieder rückwärts. Im Sinne der BRØNSTEDschen[2]) Auffassung der allgemeinen Säuren- und Basenkatalyse sollte man diese Reaktionsfolge als allgemein säurenkatalysierte Reaktion des Phenolat⁻-Ions bezeichnen.

Bei der alkalischen Austauschreaktion des Resorcins kommen als reagierende Molekülsorten in Frage:

Als Wasserstoffionen-Donatoren

1. Wasser,
2. undissoziiertes Resorcin (Resorcin (0), R^0),
3. einstufig dissoziiertes Resorcin (Resorcinat (1), R^-).

Als Phenolationen

1. Resorcinat (1), (R^-),
2. Resorcinat (2), (R^{2-}).

---

[1]) BONHOEFFER und REITZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 135. [2]) BRØNSTED, J. N., J. physic. Chem. **30** (1926) 777.

Bei Austauschversuchen von INGOLD und Mitarbeitern mit Phenol in ziemlich konzentrierten Phenollösungen war als wesentlicher Prozeß die Reaktion von Phenol mit Phenolat festgestellt.

Prinzipiell hat man beim Resorcin damit zu rechnen, daß sechs Reaktionen möglich sind, allerdings ist eine Reaktion, die von undissoziiertem mit zweifach dissoziiertem Resorcin, zu vernachlässigen, da diese beiden Molekülarten nicht gleichzeitig in wesentlichen Konzentrationen auftreten. Schließlich ist noch an Reaktionen, an denen OH^--Ionen beteiligt sind, zu denken. Erschwerend ist ferner, daß nur Daten für die erste Dissoziationskonstante des Resorcins (rund 10^{-10}) (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN) vorliegen, die zweite Stufe wird man etwa zu 10^{-12} schätzen dürfen.

Wegen der geringen Zahl der ausgeführten Versuche (vgl. Tabelle 6) kommt den folgenden Betrachtungen mehr qualitative als quantitative Bedeutung zu.

Bei überschüssigem Resorcin ist praktisch kein Resorcinat (2), ebenso keine OH-Ionen vorhanden. Die Austauschgeschwindigkeit sollte dann durch den Ausdruck wiedergegeben werden:

$$\frac{-dD}{dt} = k_1 \frac{[R^-] \cdot [H_2O]}{[R]} + k_2 \frac{[R^-][R^0]}{[R]} + k_3 \frac{[R^-][R^-]}{[R]}.$$

Dabei ist D der D-Gehalt des Resorcins, $[R]$ die Konzentration des gesamten Resorcins, $[R^0]$ die Konzentration an undissoziiertem und $[R^-]$ die an einfach dissoziiertem Resorcin ($[R]=[R^0]+[R^-]$).

Bei Versuch Tabelle 6 Nr. 15 ist die Konzentration des undissoziierten Resorcins sehr klein, 0·001 m. Hier wird man mit Vorbehalten annehmen dürfen, daß die Reaktion von Resorcinat (1) mit H_2O die wesentliche Reaktion ist. (Die molare Konzentration von Resorcinat (1) ist 6000mal geringer als die des Wassers; da Resorcinat (1) als Wasserstoffionen-Donator wohl kaum 1000mal so günstig sein wird wie Wasser, kann man das in R^- quadratische Glied vernachlässigen.) Die Geschwindigkeitskonstante der Austauschreaktion zwischen Resorcinat (1) und H_2O wäre demnach etwa 25mal kleiner als bei Resorcin in norm. HCl.

Bei Versuch Nr. 20, auch 19, dagegen wird man den Austausch wohl hauptsächlich der Reaktion zwischen Resorcinat (1) und Resorcin (0) zuschreiben können. Man würde dann ableiten, daß die Austauschreaktion zwischen Resorcinat (1) und Resorcin (0) etwa halb so schnell ist wie die zwischen Resorcin und HCl. Bei den Versuchen Nr. 16 bis 18 und 21 verlaufen wohl mehrere Reaktionen nebenein-

ander. Aufschlußreich erscheinen noch die Versuche Nr. 22 und 23. Es sieht nach ihnen so aus, als ob OH^--Ionen selbst nicht an der Austauschreaktion beteiligt sind. Die beträchtliche Steigerung der Austauschgeschwindigkeit von Versuch Nr. 21 auf 22 hat man höchstwahrscheinlich der zu erwartenden größeren Austauschgeschwindigkeit beim Übergang des Resorcinat (1)- zu Resorcinat (2)-Ionen zuzuschreiben. Bei Versuch Nr. 23 liegt sicher alles Resorcin als Resorcinat (2) vor. Nehmen wir an, daß die Austauschreaktion mit H_2O als H-Ionendonator vor sich geht, so ergibt sich hierfür eine Austauschgeschwindigkeit, die halb so schnell ist wie die von Resorcin mit HCl.

Zur Übersicht sollen diese unsicheren Einzelresultate noch einmal zusammengefaßt werden.

Reaktionen bei 65 C° in alkalischen Lösungen.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bezogen auf die Reaktion von Resorcin mit norm. $HCl = 1$

Resorcinat (1) mit H_2O	0·04
Resorcinat (2) mit H_2O	0·5 bis 0·7
Resorcinat (1) mit mol. Resorcin	0·5
Resorcin mit norm. Acetat	0·03 (aus Tabelle 8)
Resorcin mit H_2O	0·0002 (aus Tabelle 9).

Austausch in neutraler Lösung. (Tabelle 7.)

Eine Abhängigkeit von der Konzentration des Resorcins, nach der gesucht wurde, ist nicht festzustellen. Da undissoziierte Essigsäure als H^+-Ionendonator kaum wirksam ist (vgl. unten), so wird erst recht das schwerer als Essigsäure dissoziierende Resorcin äußerst wenig wirksam sein. Ebenso kann man leicht ausrechnen, daß die Dissoziation des Resorcins in H^+-Ionen und Resorcinat (1)-Ionen die Größe der Austauschgeschwindigkeit nicht erklären kann.

Die starken Streuungen sind wahrscheinlich durch Verunreinigungen zu erklären, eine H-Ionen liefernde Verunreinigung in Höhe von 1% im Resorcin würde ausreichen, um diese Austauschgeschwindigkeit zu ergeben. Doch sollte dann eine deutliche Abhängigkeit von der Resorcinkonzentration sich zeigen. Schließlich ist auch mit Verunreinigungen aus dem Glas (Jenaer Geräteglas) oder aus dem Wasser zu rechnen. Angewendet wurde käufliches Leitfähigkeitswasser; vor dem Versuch wurde es ausgekocht oder ausgefroren; bei zwei Versuchen wurde auch die angesetzte Reaktionslösung sorgfältig evakuiert. Die Streuungen hängen anscheinend nicht damit zusammen, auch nicht mit der Art des Resorcinpräparates (ein Teil der Versuche wurde mit einem aus Äther umgelösten Resorcin ausgeführt).

Die Reaktion in H_2O ist bei 65° C etwa 50mal so langsam wie in 0·01 norm. HCl, falls man annimmt, daß der Austausch nicht überhaupt durch Verunreinigungen zustande kommt. (Versuch Nr. 29 fällt derart heraus, daß wohl ein grober Versuchsfehler angenommen werden kann.)

Austausch in Acetat-Essigsäurepuffern. (Tabelle 8.)

Acetationen katalysieren den Austausch deutlich (Versuch Nr. 1 und 2). Ein Austausch über Resorcinat (1)-Ionen kann bei diesem p_H nicht in Frage kommen.

Dagegen ist die Austauschgeschwindigkeit bei Versuch Nr. 3 und 4 nicht einmal ganz so groß wie aus der Summe der Wirkung von H-Ionen, Acetationen und Wasser zu errechnen ist. Eine Austauschkatalyse durch undissoziierte Säure konnte also nicht festgestellt werden.

Austauschversuche an Pyrogallol.

Nach der für das Resorcin beschriebenen Arbeitsweise und dem gleichen Auswertungsverfahren wurden Austauschversuche mit schwerem Pyrogallol durchgeführt, die sich im wesentlichen auf die Untersuchung des säurekatalysierten Austausches beschränkten.

Das schwere Pyrogallol war durch 4stündiges Erhitzen käuflichen, nicht weiter gereinigten Pyrogallols mit D_2O auf 230° C hergestellt worden. Der D-Gehalt des Wassers betrug nach dem Austausch 76%. Eine noch längere Austauschdauer schien nicht ratsam, da sich das Pyrogallol bei dieser Temperatur schon nach 4 Stunden trotz sorgfältigen Ausschlusses von Sauerstoff stark zersetzt hatte. Wie aus dem Versuch Nr. 22 und dem Temperaturkoeffizienten der Reaktion hervorgeht, muß auch diese Zeit bereits ausreichend für die Erzielung eines nahezu vollständigen Austausches gewesen sein, zumal wenn man berücksichtigt, daß Zersetzungsprodukte und Verunreinigungen des Pyrogallols den Austausch noch katalysiert haben mögen. Das schließlich durch Sublimation gereinigte schwere Pyrogallol hatte einen Schmelzpunkt, der auf ±2° mit den Literaturangaben übereinstimmte. Die Ergebnisse der Austauschversuche gehen aus Tabelle 10 und Fig. 4 hervor.

Ein merklicher Unterschied in der Austauschgeschwindigkeit der beiden schneller austauschenden Kernwasserstoffatome, offenbar an den Stellen 4 und 6, ist aus den Versuchen nicht festzustellen. Dagegen wird das Wasserstoffatom 5, das sich zu einer OH-Gruppe in para-, zu den beiden anderen in meta-Stellung befindet, ganz wesentlich, und zwar bei 64° C 2000mal langsamer ausgetauscht. Zu nicht sehr verschiedenen Ergebnissen gelangte Münzberg in alkalischer

Lösung, doch folgerte er aus seinen Versuchen eine Verschiedenheit in der Austauschgeschwindigkeit aller drei austauschbaren Kernwasserstoffatome im Verhältnis von etwa 1:100:10000.

Mit 0·01 mol. pyrogallolathaltiger Lösung (Versuch Nr. 23) erhält man nach dem einen ausgeführten Versuch dasselbe Verhältnis zur Reaktion mit *HCl* wie bei den unter gleichen Konzentrationsverhältnissen durchgeführten Resorcinversuchen. Die Abweichungen der MÜNZBERGschen Versuche sind, da sie demzufolge nicht auf den Unterschied zwischen basen- und säurekatalysierter Reaktion be-

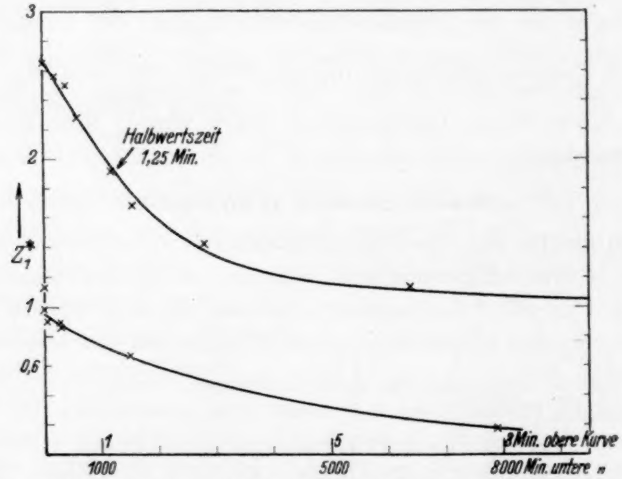


Fig. 4. Verlauf des Austauschs bei Pyrogallol mit norm. *HCl* bei 65° C.

ruhen, wahrscheinlich auf Versuchsschwankungen zurückzuführen, die nicht einmal groß zu sein brauchten, um starke Austauscheffekte vorzutäuschen (vgl. dazu S. 219).

Nimmt man an, daß der Unterschied in den Austauschgeschwindigkeiten der Wasserstoffatome (4) und (6) gegen (5) auf einen Unterschied in den Aktivierungsenergien zurückzuführen ist, so erhielte man für diesen Unterschied 5·1 kcal. Ein solcher Unterschied sollte sich bei der Temperatursteigerung von 65 auf 100° C in einer Verschiebung des Geschwindigkeitsverhältnisses von 2000 auf 1000 äußern. Aus den bei 100° C ausgeführten Versuchen Nr. 16 bis 18 und 19, 20 geht etwas derartiges auch deutlich hervor. Die Genauigkeit der ersten drei Versuche bei 100° C dürfte nicht besonders groß sein, da sie sich nur über ziemlich kurze Reaktionszeiten erstreckten

(5, 7 und 15 Minuten), bei denen die Dauer des Anwärmens auf die Thermostatentemperatur und des Abkühlens nur schwer zu berücksichtigen ist.

Tabelle 10. Austauschversuche mit schwerem Pyrogallol.
Pyrogallolkonzentration: 2·0 Gewichtsproz. (0·16 mol).

Vers. Nr.	Temp. °C	Angewandte *HCl*-Konzentration	*t* Minuten	Z_1^*	Geschwindigkeit im Verhältnis zu norm. *HCl* bei 65° C
1. Mit *HCl*, Reaktionsdauer umgerechnet auf norm. *HCl*.					
1	35	0·1	35	1·66	1 : 20
2	65	—	0	2·65	
3		0·04	0·2	2·56	
4		0·04	0·4	2·50	
5		0·04	0·6	2·28	
6		0·04	1·2	1·92	
7		0·04	1·8	1·69	
8		0·04	3·8	1·42	
9		0·04	6·4	1·13	
10		0·04	17·4	0·98	
11		0·04	43·2	0·90	
12		0·04	282	0·86	
13		0·1	288	0·88	
14		1	1500	0·66	
15		2·3	7900	0·17	
16	100	0·01	0·067	2·09	14 : 1
17		0·01	0·145	1·66	12
18		0·04	0·20	1·56	10·5
19		0·01	17·5	0·83	~ 28
20		1	52	0·66	29
21		2·3	428	0·08	
2. Mit H_2O.					
22	100	—	365	1·34	1 : 100
3. Mit 0·01 norm. *NaOH*.					
23	65	—	400	1·33	1 : 130

Die Aktivierungsenergie für den schnelleren Teil des Austausches berechnet sich aus der Geschwindigkeit bei 35° C gegen 65° C zu 20·6 kcal, aus der Geschwindigkeit bei 100° C (65° C) zu 18 bis 19 kcal, aus den Versuchen Nr. 1 und 17 zu 19·2 kcal. Der Unterschied dieser Aktivierungsenergie gegen die für den Resorcinaustausch ermittelte ist jedenfalls nicht größer als die Versuchsgenauigkeit.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den säurekatalysierten Austausch der Wasserstoffatome 4 und 6 beträgt

bei 65° C für Pyrogallol	0·55	(Mol/Liter)$^{-1}$ sec^{-1}
aus der ausgezogenen Kurve (Fig. 3) für Resorcin	1·03	„ „
nach der gestrichelten Kurve (Fig. 3) für Resorcin . . .	0·26	„ „

Auch aus diesen Verhältnissen ist die ausgezogene Kurve beim Resorcin zu bevorzugen, denn es ist anzunehmen, daß eine in meta-Stellung zu den reagierenden Kernwasserstoffatomen befindliche *OH*-Gruppe (beim Pyrogallol) die Reaktionsfähigkeit eher abschwächt als befördert[1]).

Schlußwort.

Es wurde am Beispiel des Resorcins und Pyrogallols gezeigt, daß quantitativ durchgeführte Versuche über die Geschwindigkeiten, mit denen in aromatischen Verbindungen Kernwasserstoffatome mit Wasserstoffatomen des wässerigen Lösungsmittels ausgetauscht werden, zu quantitativen Aussagen über die Reaktionsfähigkeit dieser Wasserstoffatome für den Austausch führen.

Es darf wohl die Vermutung ausgesprochen werden, daß ein naher Zusammenhang besteht zwischen der Reaktionsfähigkeit für den Austausch und der Reaktionsfähigkeit bei anderen Ionenreaktionen.

Zwei Beispiele dafür: Benzol tauscht Wasserstoffatome in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure aus[1]). Dieselben Reaktionsbedingungen sind auch bei der Nitrierung und Sulfonierung des Benzols anzuwenden. Bei der säurekatalysierten Pyrrolkondensation zu Pyrrolrot (noch nicht veröffentlichte Versuche) werden die Wasserstoffatome von schwerem Pyrrol größtenteils durch leichte ersetzt.

Das Studium derartiger Austauschprozesse wird naturgemäß um so reizvoller werden, je größer das darüber bereits vorliegende Material ist, da erst ein quantitativer Vergleich der Verhältnisse bei verschiedenen Substanzen neue Erkenntnisse bringen kann.

---

1) Vgl. Ingold (loc. cit.).

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Isotopenwirkungen der Lösungswärmen von 99 Salzen und des Nichtelektrolyten $Hg(CN)_2$ bei 25° C.

Von

Erich Lange und Wilhelm Martin.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 37.)

A. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

1. Die Isotopenwirkungen (= Unterschiede) der ersten Lösungswärmen von Salzen in schwerem und leichtem Wasser $= L_0^{D_2O} - L_0^{H_2O} \approx L_m^{D_2O} - L_m^{H_2O}$ früher gemessener Salze werden teilweise neu bestimmt.

2. Diese Isotopenwirkungen werden noch für einige weitere Salze ermittelt.

3. Die bis jetzt festgestellten Isotopenwirkungen der Lösungswärmen von 99 Salzen werden in einer Tabelle zusammengestellt.

4. Im theoretischen Zusammenhang damit wird die nur noch von VAN DER WAALSschen Kräften herrührende Isotopenwirkung der Lösungswärme eines nicht dissoziierenden Stoffes, nämlich von $Hg(CN)_2$ gemessen.

5. Die vorstehenden Isotopenwirkungen der Salze werden in die Ionenanteile aufgeteilt.

6. Der Anteil der Sublimationswärme an der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ wird näherungsweise ermittelt und dadurch die Hydratationswärme des $Hg(CN)_2$ festgestellt. Auf Grund theoretischer Überlegungen wird der Lückenbildungsanteil dieser Hydratationswärme errechnet und dadurch auch ihr Anhaftanteil erfaßt. Auch für die Isotopenwirkung der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ wird eine Aufteilung in Lückenbildungs- und Anhaftanteil durchgeführt und so der Hundertsatz ermittelt, den die Isotopenwirkung des Anhaftanteiles am Anhaftanteil der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ ausmacht.

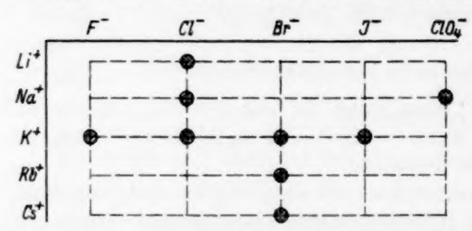
7. Im gleichen Rechenverfahren wird auch für die Isotopenwirkung der Lösungswärmen der Alkalihalogenide der Anteil der Lückenbildungswärme festgestellt und damit der bei den ionogen gelösten Salzen sowohl durch VAN DER WAALSsche als auch durch COULOMBsche Kräfte bedingte isotopische Anhaftanteil erhalten.

B. Ziel der Arbeit.

In einer letztjährigen Veröffentlichung[1]) über Lösungswärmeunterschiede einiger anorganischer Salze in leichtem und schwerem Wasser fiel der dort angegebene Wert für *LiF* offensichtlich etwas aus der Reihe der übrigen Salze heraus. Außerdem hatte eine spätere Prüfung ergeben, daß der *D*-Gehalt des Wassers im Laufe der Messungen doch etwas stärker abgenommen hatte, als zuerst angenommen war. Es ergab sich daher der Wunsch, diese Messungen noch einmal unter

[1]) LANGE, E. und MARTIN, W., Z. Elektrochem. **42** (1936) 662.

besseren Bedingungen zu wiederholen. Da sich in der damaligen Untersuchung bestätigt hatte, daß diese Isotopenwirkungen der Lösungswärmen der Salze sich additiv aus denen der einzelnen Ionen zusammensetzen, war es für eine solche Nachbestimmung nur nötig, aus der Gesamtzahl der gemessenen Salze eine Salzreihe mit gemeinsamem Kation und veränderlichem Anion und eine zweite mit gemeinsamem Anion und veränderlichem Kation nachzumessen. Als solche für die Messung besonders leicht zugängliche Salze wurden die in nebenstehendem Schema kenntlich gemachten Alkalisalze gewählt. Außerdem sollten in der vorliegenden Arbeit noch die Lösungswärmenunterschiede einiger weiterer 1-1-wertiger Salze gemessen werden, nämlich von $NaNO_3$, $AgNO_3$, $KBrO_3$ und KCN.



Da nach einer inzwischen durchgeführten Arbeit[1]) die Isotopenwirkung der Lösungswärmen der Salze geradlinig mit dem D-Gehalt des Lösungswassers ansteigt, war es jetzt möglich, jede dieser Isotopenwirkungen für 100%iges D_2O anzugeben.

Auf Grund der Additivität der Isotopenwirkungen der Lösungswärmen der einzelnen Ionen war es dann möglich, auch die Lösungswärmenunterschiede aller jener Salze zu ermitteln, deren Ionen in den früheren und den neu gemessenen Salzen vorkommen.

Schließlich war bei der Deutung der gefundenen Werte die Frage aufgetaucht, wie groß die Isotopenwirkung eines nicht dissoziierenden Stoffes sei. Als ein geeignetes Beispiel für eine solche Messung wurde das praktisch nicht dissoziierende $Hg(CN)_2$ gewählt.

C. Apparatur und Meßtechnik.

Die Messungen wurden mit demselben Calorimeter und denselben Pipetten wie bei der letzten Arbeit vorgenommen. Meßtechnisch ergab sich ein Fortschritt bei der Messung besonders rasch löslicher Salze, wie $LiCl$, KJ usw., bei denen es früher wegen der großen Auflösungsgeschwindigkeit schwer gefallen war, die auftretende positive bzw. negative Wärmetönung in derselben Geschwindigkeit isotherm auszugleichen (und damit die Meßgenauigkeit zu erhöhen), wie sie beim Auflösen des Salzes während des ständigen Rührens entbunden

[1]) Lange, E. und Martin, W., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 214.

wurde. Die Auflösungsgeschwindigkeit wurde jetzt dadurch etwas verkleinert, daß die Lösung nur noch am Ende des Auflösungsvorgangs durchgerührt wurde. Außerdem wurde die Ausgleichsheizung diesmal so vorgenommen, daß mit größerer Stromstärke und jeweils nur etwa 4 Sekunden geheizt und dann die Heizung immer wieder unterbrochen wurde. Dadurch war auch bei diesen Salzen eine isotherme und damit genauere Erfassung der Lösungswärme möglich. Dies wirkte sich besonders in der Reihe der *Li*-Salze (*LiF*, *LiCl*, *LiBr* und *LiJ*) günstig aus, deren Werte sich jetzt besser in das Schema der übrigen Salze einfügen.

D. Präparate.

Zur Messung verwendet wurden wasserfreie Salze, soweit erhältlich in Form von Garantiescheinpräparaten. Das benützte D_2O wurde jedesmal nach je ein bis zwei Messungen mit dem Zeiss-Interferometer auf seinen *D*-Gehalt untersucht. Dabei waren noch größere Vorsichtsmaßnahmen als früher getroffen worden, um die feuchte Außenluft vom schweren Wasser fernzuhalten. Die Abnahme des *D*-Gehaltes während der gesamten Messungen war daher auch wesentlich geringer als früher (99·6 bis etwa 98%).

E. Messungen.

Die Meßergebnisse sind aus der folgenden Tabelle 1 ersichtlich. Sie enthält die Isotopenwirkungen $L_m^{D_2O} - L_m^{H_2O}$ je Mol Salz in Calorien bei 25° C auf 5 cal abgerundet und auf 100%iges D_2O umgerechnet. Die Meßgenauigkeit dürfte durchschnittlich etwa ± 20 cal betragen. Bei dem wenig löslichen $Hg(CN)_2$, welches infolge seiner sehr geringen Auflösungsgeschwindigkeit nur mit Hilfe einer besonderen Meßtechnik überhaupt meßbar war, ist der Fehlerbereich etwas größer, etwa ± 50 cal.

Die Endkonzentration der Salze beim Lösungsvorgang betrug, wie die Tabelle zeigt, durchschnittlich 0·2 Mol Salz auf 100 Mol Wasser, bei *LiF*, *KF* und *NaCl* ist sie höher, bei $KBrO_3$ und $Hg(CN)_2$ ein wenig niedriger. Nun sind nach den am hiesigen Institut erfolgten Feststellungen[1]) die Isotopenwirkungen der Verdünnungswärmen der hier gemessenen Salze schon bei etwa 0·5 Mol Salz/100 Mol Wasser von der Größenordnung der obigen Meßfehler bzw. je nach dem Salz, überhaupt $= 0$. Die angegebene Isotopenwirkung $L_m^{D_2O} - L_m^{H_2O}$

[1]) Birnthaler, W. und Lange, E., Verdünnungswärmen einiger Salze in D_2O- und H_2O-Lösungen bei 25° C. Z. Elektrochem. 43 (1937) 643.

bei den vorliegenden Konzentrationen stellt also innerhalb des Meßfehlerbereichs zugleich diejenige der ersten Lösungswärmen $L_0^{D_2O} - L_0^{H_2O}$ dar. Die kleinen Unterschiede in den Konzentrationen dürften also für den Betrag der Isotopenwirkungen der Lösungswärmen der Salze nicht störend ins Gewicht fallen.

Tabelle 1. Lösungswärmen von Salzen in schwerem ($L_m^{D_2O}$) und leichtem ($L_m^{H_2O}$) Wasser, sowie deren Isotopenwirkung $= L_m^{D_2O} - L_m^{H_2O}$ bei 25° C in cal je 1 Mol Salz.

Nr.	Salz	Endkonz. *m* in Mol Salz je 100 Mol Wasser	Lösungswärme $= L_m^{D_2O}$ in D_2O in cal je Mol Salz	Lösungswärme $= L_m^{H_2O}$ in H_2O in cal je Mol Salz	Isotopenwirkung $= L_m^{D_2O} - L_m^{H_2O}$ in cal je Mol Salz
1.	$LiCl$	0·36	8418	8818	−400
2.	$NaCl$	0·45	−1579	−1019	−560
3.	KF	0·55	3800	3860	− 60
4.	KCl	0·24	−4845	−4230	−615
5.	KBr	0·24	−5600	−4850	−750
6.	KJ	0·20	−5820	−4930	−890
7.	$RbBr$	0·20	−6075	−5285	−790
8.	$CsBr$	0·20	−7065	−6250	−815
9.	$NaClO_4$	0·21	−4030	−3460	−570
10.	$NaNO_3$	0·22	−5410	−4915	−495
11.	$AgNO_3$	0·21	−5865	−5440	−425
12.	$KBrO_3$	0·06	−10425	−9895	−530
13.	KCN	0·25	−3295	−2805	−490
14.	$Hg(CN)_2$	0·09	−3700	−3500	−200

F. Auswertung der Meßergebnisse.

1. Ermittlung nicht gemessener Isotopenwirkungen der Lösungswärmen einer Reihe von Salzen.

Auf Grund der neuen Meßergebnisse und der Tatsache der Zusammensetzbarkeit der Isotopenwirkungen der Lösungswärmen der Salze aus jenen ihrer Ionen ließen sich so für 99 Salze diese Isotopenwirkungen ermitteln. Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber wurden in diese Zusammenstellung auch die Werte der Salze mit den Ionen Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+} und SO_4^{2-} mit aufgenommen, welche durch hier ausgeführte Arbeiten von H. SATTLER festgestellt wurden[1]). Die Tabelle enthält ferner die

[1]) Die Werte der Salze mit Ca^{2+}-, Sr^{2+}- und Ba^{2+}-Ionen finden sich im LANDOLT-BÖRNSTEIN, Eg. IIIc, S. 2792; für das Mg^{2+}-Ion liegt noch keine Veröffent-

Unterschiede der Isotopenwirkungen der Lösungswärmen zwischen den einzelnen Ionen (in der Tabelle mit Δ bezeichnet).

Tabelle 2. Isotopenwirkung der Lösungswärmen $= L_m^{D_2O} - L_m^{H_2O}$ von 99 Salzen bei 25° C in cal/Mol Salz, sowie die entsprechenden Unterschiede zwischen den einzelnen Ionen ($= \Delta$-Werte). (Die Zahlen für $Cu^{2+}/2$, $Mg^{2+}/2$, $Ca^{2+}/2$, $Sr^{2+}/2$, $Ba^{2+}/2$ und $SO_4^{2-}/2$ stammen aus Messungen, die am hiesigen Institut von H. Sattler ausgeführt wurden, sie sind der Vollständigkeit halber hier mit angeführt.)

Anionen → / Kationen ↓	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	ClO_4^-	BrO_3^-	NO_3^-	CN^-	$SO_4^{2-}/2$
	$\Delta = -555$ (F/Cl)	$\Delta = -135$ (Cl/Br)	$\Delta = -140$ (Br/J)	$\Delta = 265$ (J/ClO₄)	$\Delta = 95$ (ClO₄/BrO₃)	$\Delta = -20$ (BrO₃/NO₃)	$\Delta = 60$ (NO₃/CN)	$\Delta = 145$ (CN/SO₄)	
Li^+	155	−400	−535	−675	−410	−315	−335	−275	−130
$\Delta = -160$									
Na^+ . . .	−5	−560	−695	−835	−570	−475	−495	−435	−290
$\Delta = -55$									
K^+	−60	−615	−750	−890	−625	−530	−550	−490	−345
$\Delta = -40$									
Rb^+ . . .	−100	−655	−795	−930	−665	−570	−590	−530	−385
$\Delta = -30$									
Cs^+ . . .	−130	−685	−825	−960	−695	−600	−620	−560	−415
$\Delta = 195$									
Ag^+ . . .	65	−490	−630	−765	−500	−405	−425	−365	−220
$\Delta = -5$									
$^1/_2 Cu^{2+}$.	60	−495	−630	−770	−505	−410	−430	−370	−225
$\Delta = 70$									
$^1/_2 Mg^{2+}$.	130	−425	−560	−700	−435	−340	−360	−300	−155
$\Delta = -70$									
$^1/_2 Ca^{2+}$.	60	−495	−630	−770	−505	−410	−430	−370	−225
$\Delta = -125$									
$^1/_2 Sr^{2+}$.	−65	−620	−755	−895	−630	−535	−555	−495	−350
$\Delta = -80$									
$^1/_2 Ba^{2+}$.	−145	−700	−835	−975	−710	−615	−635	−575	−430

2. Aufteilung der Isotopenwirkung der Lösungswärmen der Salze in die Isotopenwirkungen der Hydratationswärmen der einzelnen Ionen.

Auf Grund dieser Unterschiede der Isotopenwirkungen der Lösungswärmen zwischen den Ionen und unter der zwar willkürlichen, aber wegen der gleichen Edelgasstruktur des Na^+- und F^--Ions wohl nicht sehr falschen Annahme, daß die Isotopenwirkung von NaF $= -5$ cal sich in eine solche von -5 cal für das F^--Ion und in eine solche von 0 cal für das Na^+-Ion aufteilen läßt, ist es dann möglich,

lichung vor; bezüglich der Cu^{2+}- und SO_4^{2-}-Ionen siehe Lange, E. und Sattler, H., Hydratbildungs- und Lösungswärmen von Kupfersulfatanhydrid in leichtem und schwerem Wasser, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 427. Die Ermittlung der Werte dieser Ionen war mit größeren experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, entsprechend ist der Fehlerbereich hier größer, etwa ± 75 cal.

auch solche Isotopenwirkungen der Hydratationswärmen für die einzelnen Ionen zu berechnen.

Fig. 1 bringt diese Einzelionenwerte, die Anionenwerte und die Kationenwerte getrennt, auf je einer Linie übereinander aufgetragen, mit gemeinsamem Nullpunkt. Wie man sieht, liegen die Werte der Kationen sowohl rechts als auch links von Null (Na^+), während sich die der Anionen nur auf der negativen Seite vorfinden und sich um ein Vielfaches weiter in dieses Gebiet hinein erstrecken als die Kationen. Auf eine Erklärung dieses Befundes wurde schon in der letzten Arbeit hingewiesen[1]).

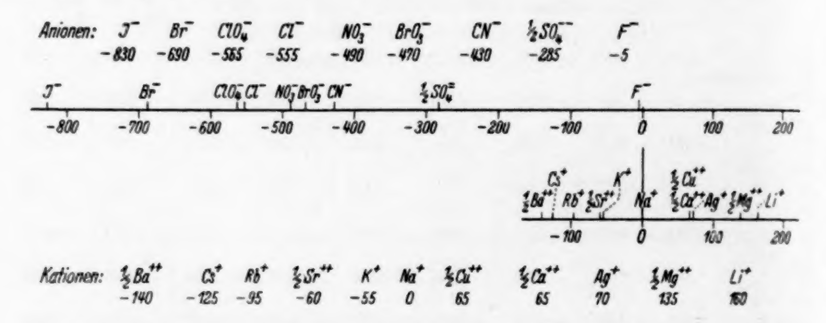


Fig. 1. Isotopenwirkung der Hydratationswärmen einzelner Anionen und Kationen in cal/Mol Ion, errechnet auf Grund der gemessenen Wirkung der Salze und der Annahme, daß der Wert von $NaF = -5$ cal in einen Anteil von -5 cal für das Anion (F^-) und von 0 cal für das Kation (Na^+) aufteilbar ist.

3. Abschätzung des rein VAN DER WAALSschen Anhaftanteils der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ und der Isotopenwirkung dieser Lösungswärme durch Aufteilung der experimentell ermittelten Werte.

Wie schon in der früheren Arbeit S. 668 angedeutet, ist es möglich, den Hydratationsanteil der Lösungswärme eines Salzes aufzuteilen in die aufzuwendende Lückenbildungswärme l und in die freiwerdende Anhaftwärme A. Dieser letztere Teil wird, je nach den von einem gelösten Teilchen ausgehenden Kräften, entweder bei neutralen gelösten Teilchen, z. B. beim $Hg(CN)_2$, nur von den sogenannten VAN DER WAALSschen Kräften herrühren, welche ihren Ursprung in der gesamten Elektronenwolke der betreffenden Teilchen haben, oder, falls es sich um Ionen handelt, auch von sogenannten COULOMBschen Kräften ausgehen, welche durch die elektrostatische

[1]) Z. Elektrochem. **42** (1936) 667.

Ionenladung bedingt sind. Die Lösungswärmen von $Hg(CN)_2$ und ihre Isotopenwirkung können also als Anhalt zur Abschätzung des VAN DER WAALSschen Anteils der Anhaftwärme ionogen gelöster Salze dienen. Zu diesem Zwecke müssen jedoch Lösungswärme und Isotopenwirkung der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ weiter aufgeteilt werden. Eine solche Aufteilung sei zunächst für diese Lösungswärme und dann für ihre Isotopenwirkung durchgeführt.

a) Abschätzung der Hydratationswärme des $Hg(CN)_2$ durch Aufteilung der Lösungswärme in einen abgeschätzten Sublimationsanteil und einen dadurch erfaßbaren Hydratationsanteil.

Die Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ setzt sich zusammen aus der Sublimationswärme und der Hydratationswärme, welch letztere sich weiter in Lückenbildungs- und Anhaftwärme aufteilen läßt. Für die Sublimationswärme des $Hg(CN)_2$ fehlen allerdings sowohl unmittelbare als mittelbare Angaben. Für die hier durchzuführende Überschlagsrechnung dürfte es jedoch keinen großen Fehler bedeuten, wenn man an Stelle der fehlenden Sublimationswärme des $Hg(CN)_2$ den entsprechenden Wert von $HgCl_2$ einsetzt, nämlich 19·9 kcal (also rund 20 kcal) für 25° C[1]).

Die Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ bei 25° C beträgt nun $-3{\cdot}5$ kcal. Es würde sich also unter Verwendung der angenommenen Sublimationswärme von 20 aufzuwendenden Kilogrammcalorien eine nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte bedingte Hydratationswärme von etwa $-3{\cdot}5-(-20)=16{\cdot}5$ kcal je Mol $Hg(CN)_2$ ergeben. Dieser Hydratationswärmebetrag kann nun noch in einen Lückenbildungs- und einen Anhaftwärmeanteil aufgeteilt werden. Das ist nach folgender Überlegung möglich.

b) Ermittelung des Anhaftanteils der Hydratationswärme des $Hg(CN)_2$ durch Abzug ihres abschätzbaren Lückenbildungsanteils.

Die Lückenbildungswärme stellt die Energie für die Raumbeschaffung für die in der Flüssigkeit zu lösenden Teilchen dar. Für die Bildung der Lücken im Innern der Flüssigkeit, welche die einzelnen Teilchen des aufzulösenden Stoffes aufnehmen sollen, muß man sich theoretisch eine bestimmte neue innere Oberfläche geschaffen denken.

[1]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Eg. IIIc, S. 2718.

Die hierfür aufzuwendende Lückenbildungswärme kann aus der Oberfläche der zu lösenden Teilchen und der Oberflächenwärme berechnet werden, welche zur Bildung einer bestimmten neuen Oberfläche in der Flüssigkeit nötig ist. Hierzu dürfte sich aber die makroskopische Oberflächenwärme nicht eignen, da an der makroskopischen Flüssigkeitsoberfläche sekundär eine Parallelorientierung der natürlichen oder induzierten Flüssigkeitsdipole eingetreten ist.

Eine Abschätzungsmöglichkeit ergibt sich aber auf Grund der inneren Verdampfungswärme des Wassers. Bei der Verdampfung z. B. eines Wassermoleküls kann man sich zunächst im Innern der flüssigen Phase eine Lücke geschaffen denken, indem die Anhaftenergie eines Wassermoleküls gegenüber seiner Umgebung überwunden wird. Sekundär wird sich nach dem Heraustreten des Wassermoleküls in den Dampfraum die theoretisch angenommene Lücke im Innern des Wassers wieder schließen. Von den theoretisch gebildet gedachten zwei neuen Oberflächen, 1. der konkaven Oberfläche der Lücke im Wasserinnern und 2. der konvexen äußern Oberfläche des herausgedampften Wassermoleküls bleibt also nur die letztere erhalten. Es wird also im ganzen einmal die molekulare Oberfläche gebildet und die Verdampfungswärme aufgewandt.

Wenn man nun die Näherungsannahme macht, daß die Energie für die Bildung dieser äußeren konvexen Oberfläche eines im Dampfraum befindlichen Wassermoleküls gleich groß ist wie die für die Bildung der inneren konkaven Oberfläche der Wasserlücke im Innern der flüssigen Phase, aus welcher das betreffende Wassermolekül herausgenommen wurde, so ergibt sich, daß die Lückenbildungsenergie für 1 Mol Wasser gleich dem Betrag der inneren Verdampfungswärme ist. Damit ergibt sich, im Einklang mit dem ähnlich gemeinten Energieaufwand für die Bildung einer Lücke im Innern eines Kristalls[1]), für die Anhaftwärme der doppelte Betrag der inneren Verdampfungswärme.

Man erhält demnach sinngemäß die Lückenbildungsenergie für 1 Mol $Hg(CN)_2$ durch Multiplikation der inneren Verdampfungswärme des Wassers mit dem Verhältnis aus der Oberfläche eines $Hg(CN)_2$-Moleküls und der Oberfläche eines Wassermoleküls[2]).

---

[1]) Kossel, W., Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. In: Falkenhagen, H., Quantentheorie und Chemie. Leipziger Vorträge 1928. S. 12 ff.

[2]) Wegen der Lückenbildungswärme siehe Lange, E. and Martin, W., Z. Elektrochem. **42** (1936) 668; Lange, E., Z. Elektrochem. **43** (1937) 689; Lange, E.

Die innere Verdampfungswärme des H_2O beträgt nun 9·88 kcal je N Moleküle H_2O bei 25° C. Für die Berechnung der Oberfläche für N Moleküle $Hg(CN)_2$ und des Quotienten aus dieser und der entsprechenden Oberfläche des Wassers wäre nun die Kenntnis des Molekülvolumens des $Hg(CN)_2$ in der Lösung erforderlich. Wenn man dieses auch nicht kennt, so dürfte es wohl bei der hier durchzuführenden Abschätzung keinen allzugroßen Fehler bedeuten, wenn man statt dessen das aus der Dichte (3·99 g/cm³) und dem Molekulargewicht (252·62) errechenbare Volumen für N Moleküle $Hg(CN)_2$ ($V = 252{\cdot}62/3{\cdot}99 = 63{\cdot}3$ cm³), also das der festen Substanz, zugrunde legt. Aus diesem Molvolumen V ergibt sich zunächst der Radius dieser molekularen Kugel zu $r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi \cdot N}}$ cm und dann ihre Oberfläche zu $4\pi \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{3V}{4\cdot\pi\cdot N}}\right)^2 \text{cm}^2 = 4{\cdot}834 \cdot (V/N)^{2/3} = 76{\cdot}78/N^{2/3}\ \text{cm}^2$. Auf entsprechende Weise ergibt sich die molekulare Oberfläche von 1 Molekel Wasser zu $33/N^{2/3}$ cm², so daß man also für das Verhältnis beider Molekeloberflächen den Zahlenfaktor $76{\cdot}78/N^{2/3} : 33/N^{2/3}$ = **2·33** erhält.

Hieraus ergibt sich ein Lückenbildungsanteil an der molaren Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ von $-9{\cdot}88 \cdot 2{\cdot}33 = -$**23·0 kcal** je Mol $Hg(CN)_2$. Der rein VAN DER WAALSsche Anhaftwärmebetrag für 1 Mol $Hg(CN)_2$ ergibt sich dann schließlich hieraus zu $16{\cdot}5 - (-23{\cdot}0) = 39{\cdot}5 =$ rund **40 kcal.** Dies ist eine Größenordnung der gesamten zwischen $Hg(CN)_2$-Molekül und Wasser herrschenden Kräfte, die erheblich größer ist als die der etwa 10mal kleineren (rund 4 kcal betragenden) Bruttolösungswärme.

c) Aufteilung der Isotopenwirkung der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ in Anhaft- und Lückenbildungsanteil auf Grund einer Abschätzung der Isotopenwirkung der Lückenbildungswärme.

Wendet man die vorstehende Betrachtungsweise auf die Auswertung der Isotopenwirkung der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ an, so erhält man aus der Isotopenwirkung (= Unterschied) der molaren Verdampfungswärme $\Lambda_{D_2O} - \Lambda_{H_2O}$ des Wassers bei 25° C

---

und SATTLER, H., Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 435 ff. Neuerdings ähnliche Überlegungen von BUTLER, J. A. V. und HARROWER, P., Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 171 und BUTLER, J. A. V., Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 229.

$= 312$ cal[1]) eine Isotopenwirkung der Lückenbildungswärme von -726 cal. Bei dieser Abschätzung braucht keine Sublimationswärme mehr berücksichtigt zu werden, da diese in der Isotopenwirkung der Lösungswärme nicht mehr enthalten ist.

Aus der experimentell bestimmten Isotopenwirkung der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ von -200 cal und dem zugehörigen Lückenbildungsanteil von -726 cal ergibt sich so ein rein VAN DER WAALSscher Anhaftanteil von 526 cal in der Isotopenwirkung der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$. Dies ist etwa 1·3% der gesamten Anhaftwärme selbst. Um so viel ist die Anhaftbindung $Hg(CN)_2-D_2O$ stärker als $Hg(CN)_2-H_2O$.

4. Aufteilung der Isotopenwirkung der Lösungswärme der Alkalihalogenide in einen Lückenbildungsanteil und einen von VAN DER WAALSschen und COULOMBschen Kräften bedingten Anhaftanteil.

Wenn es auch nicht ohne weiteres möglich ist, von dem Anhaftwärmeanteil in der Isotopenwirkung der Lösungswärme des $Hg(CN)_2$ auf die entsprechenden VAN DER WAALSschen Anhaftwärmeanteile der Isotopenwirkung der Lösungswärmen der hier gemessenen, ionogen gelösten Salze zu schließen, so zeigt doch dieser Betrag von 526 cal, daß man sicher mit einem verhältnismäßig großen entsprechenden VAN DER WAALSschen Anteil auch bei den Salzen rechnen muß.

Nach dem gleichen Rechengang wie oben läßt sich weiterhin die Isotopenwirkung der Lückenbildungswärme dieser Salze bzw. ihrer Ionen ermitteln, wenn man an Stelle des Volumens eines Lösungsmittelmoleküls dasjenige einsetzt, das die betreffenden Ionen tatsächlich in der Lösung einnehmen.

Dieses Volumen der Ionen dürfte nach einem Vorschlag von H. SATTLER[2]) näherungsweise gleich dem partiellen molaren Volumen der betreffenden Salze in ihren hochkonzentrierten Lösungen sein. Eine gewisse Bestätigung dieser Annahme bietet die Feststellung, nach einer im Gang befindlichen Prüfung von W. BIRNTHALER, daß bei manchen stark löslichen Salzen, wie $LiCl$ und $LiBr$, dieses partielle molare Volumen des Salzes schon von einer gewissen mittleren Konzentration ab bis zur Sättigung annähernd konstant gefunden wird[3]).

[1]) Nach RIESENFELD, E. H. und CHANG, T. L., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 125. [2]) Anm. 1, S. 237. [3]) Siehe hierzu auch zum Teil ähnliche Überlegungen von A. F. SCOTT und und Mitarbeitern, J. physic. Chem. **34** (1930) 2035; **35** (1931) 1410, 2315; **40** (1936) 461.

Da jedoch zur Zeit erst einige wenige Ergebnisse für diese partiellen Molvolumina vorliegen, kann es für eine näherungsweise Vergleichsberechnung als ausreichend erachtet werden, wie oben beim $Hg(CN)_2$ vom Molvolumen der festen Salze auszugehen. Zur Ermittlung der zugrunde gelegten Äquivalentvolumina der einzelnen Alkali- und Halogenionen wurden Molvolumina der Alkalihalogenide benutzt, aus denen sich die nachstehenden Werte durch Zerlegung und Mittelung ergaben:

Li^+ 1·5 Na^+ 8 K^+ 17 Rb^+ 24 Cs^+ 30 F^- 8 Cl^- 20 Br^- 25 J^- 34 cm³.

Aus diesen Äquivalentvolumina folgen die nachstehenden Ionenradien:

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
0·71	1·24	1·60	1·79	1·93	1·24	1·68	1·81	2·01 Å.

Hieraus berechnen sich nach dem schon oben für das $Hg(CN)_2$ angewandten Rechengang die in Fig. 2 eingetragenen Lückenbildungs-

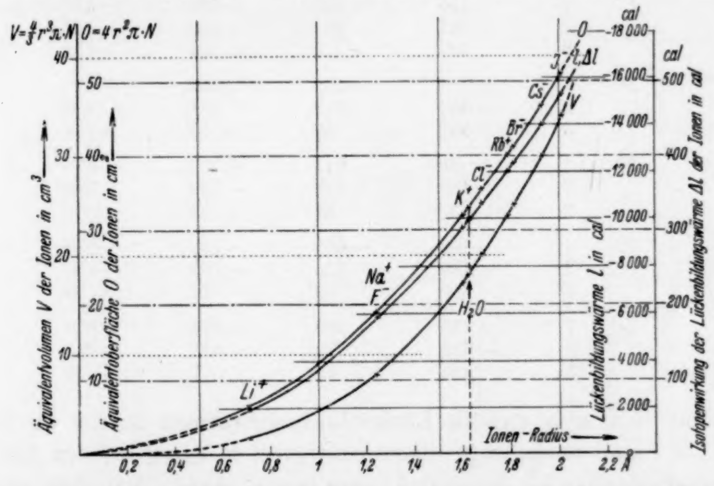


Fig. 2. Abhängigkeit des Äquivalentvolumens V, der Äquivalentoberfläche O, der Lückenbildungswärme l und der Isotopenwirkung der Lückenbildungswärme, Δl, der Alkali- und Halogenionen vom Ionenradius.

wärmen l sowie die auch in der Tabelle 3 verwendeten Isotopenwirkungen Δl der Lückenbildungswärmen in Calorien/Ionenäquivalent:

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
−60	−182	−303	−378	−442	−182	−337	−390	−482

Die entsprechenden Zahlen für die Salze, die in der Tabelle 3 angeführt sind, ergeben sich hieraus sinngemäß durch Addition der Werte der betreffenden Ionen der Salze.

Die Tabelle 3 enthält neben der Bruttoisotopenwirkung der Lösungswärme der Salze und der zugehörigen Lückenbildungswärme noch den Differenzbetrag beider, also den reinen Anhaftanteil der Isotopenwirkung der Lösungswärme, welcher sich bei diesen in Ionen gespaltenen Salzen aus VAN DER WAALSschem und COULOMBschem Anteil zusammensetzt.

Tabelle 3. Aufteilung der Isotopenwirkung (1) der Lösungswärmen der Alkalihalogenide in einen aufzuwendenden Lückenbildungsanteil (2) und einen sowohl von COULOMBschen als auch VAN DER WAALSschen Kräften herrührenden Anhaftanteil (3). Diese Wärmetönungen (𝔚-Werte) verstehen sich in cal/Mol Salz bei 25° C.

		F^-	Cl^-	Br^-	J^-
Li^+	1	155	−400	−535	−675
	2	−242	−397	−450	−542
	3	397	− 3	− 85	−133
Na^+	1	− 5	−558	−695	−835
	2	−364	−519	−572	−664
	3	359	− 39	−123	−171
K^+	1	− 60	−615	−750	−890
	2	−485	−640	−693	−785
	3	425	25	− 57	−105
Rb^+	1	−100	−655	−795	−930
	2	−560	−715	−768	−860
	3	460	60	− 27	− 70
Cs^+	1	−130	−685	−825	−960
	2	−624	−779	−832	−924
	3	494	94	7	− 36

Man sieht also, daß die Lückenbildungswärmen bei der Hydratation der Ionen einen wohl unerwartet großen Anteil an den Bruttohydratationswärmen darstellen, und zwar gerade bei den großen Ionen, wie beim Jodion, wo die Hydratationswärmen nach der Abschätzung des elektrostatischen Anteils auf Grund der BORNschen Formel verhältnismäßig klein sind. Wie die Tabelle 3 zeigt, ruft die Mitberücksichtigung der Isotopenwirkung der Lückenbildungswärme in den damit ermittelten Isotopenwirkungen der Anhaftwärmen eine wesentlich andere Abstufung nach Vorzeichen und Größe hervor als in den Isotopenwirkungen der Lösungswärmen und damit derjenigen der Bruttohydratationswärmen.

Setzt man hier willkürlich für F^{-} $\Delta A = 0$, dann folgen die Ionenwerte

$$J^{-} = -530,\ Br^{-} = -482,\ Cl^{-} = -400,\ F^{-} = 0;\ Na^{+} = 359,$$
$$Li^{+} = 397,\ K^{+} = 425,\ Rb^{+} = 460,\ Cs^{+} = 494 \text{ cal/Mol Ionen.}$$

Während bei den Anionen ΔA mit der Ionengröße fällt, steigt es bei den Kationen im wesentlichen an. Offenbar hängt dies damit zusammen, daß ΔA aus einem van der Waalsschen und einem Coulombschen Anteil zusammengesetzt ist.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik sowie von der I.G.Chemikerhilfe (durch persönliche Unterstützung des einen (W. M.) von uns) in dankenswerter Weise gefördert.

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
Juli 1937.

Bücherschau.

v. Weizsäcker, C. F., Die Atomkerne. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen, Bd. II.) Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. VIII, 214 S. 40 Abb. im Text. 1 Ausschlagtafel. Geh. 14.40 RM., Lw. 16.— RM.

Eine erschöpfende Theorie der Atomkerne existiert heute noch nicht; immerhin sind fruchtbare Ansätze quantenmechanischer Art vorhanden, die es erlauben, einen großen Teil der Erfahrungstatsachen über die Atomkerne zu diskutieren und Vorstellungen zu entwickeln, denen der Experimentator neue Problemlagen für seine Versuche verdankt. Wie der Untertitel des vorliegenden Buches — „Grundlagen und Anwendungen ihrer Theorie" — verrät, stellt sich der Verfasser die Aufgabe, die theoretischen Grundvorstellungen unserer heutigen Kerntheorie zu formulieren und auf die wichtigsten Kernfragen anzuwenden.

Nachdem aus dem reichen Erfahrungsmaterial diejenigen Tatsachen hervorgehoben sind, die als Fundament einer Kerntheorie dienen sollen, wird zunächst phänomenologisch, dann mit quantenmechanischen Ansätzen die heutige Theorie des Kernbaus entwickelt, die ein Verständnis für die Stabilität der Kerne zu geben erlaubt. Des weiteren werden die Kernreaktionen diskutiert: der radioaktive α-Zerfall, die erzwungenen Kernreaktionen und die Strahlungsvorgänge bei Kernumwandlungen. Ein letztes Kapitel ist der Deutung des β-Zerfalls gewidmet.

Was das Buch besonders auszeichnet, ist neben der Klarheit der Darstellung die kritische Haltung gegenüber dem Dargestellten, die zwar die Leistungsfähigkeit der neuen Vorstellungen betont, aber an entscheidenden Stellen auf Schwächen und Unzulänglichkeiten hinweist. Der Stoff jedes Kapitels ist so zweigeteilt, daß die Fragen, die behandelt werden sollen, zuerst mehr von der anschaulichen Seite gesehen und rein qualitativ dargestellt, dann für den theoretisch eingestellten Leser quantitativ besprochen werden. Jeder, der sich heute für Kernphysik interessiert, wird das Buch gerne zur Hand nehmen und es nicht weglegen, ohne neue Anregungen bekommen zu haben. Was man vielleicht bedauern möchte, ist die Tatsache, daß die stürmische Vorwärtsbewegung dieses neuen Teilgebiets der Physik es in nicht allzu langer Zeit nötig machen wird, die geschilderten Vorstellungen in Einzelheiten zu revidieren. Die großen Züge und damit der eigentliche Sinn dieses Buchs sollten aber noch lange richtungweisend sein.

Hans Kopfermann.

Mikrochemie: Festschrift zum 80. Geburtstag von Hofrat Prof. Dr. Hans Molisch. Wien und Leipzig: Emil Haim & Co. 1937. VIII, 454 S. 1 Bildnis, zahlreiche Abbildungen im Text, 1 Tafel. Geh. 28.— RM., Lw. 30.— RM.

Man mag über Festschriften verschiedener Meinung sein. Die vorliegende erfährt ihre Rechtfertigung zunächst durch den Umstand, daß sie einem Forscher gewidmet ist, der die Bedeutung mikrochemischen Arbeitens früher als andere erkannt und sich während einer ungewöhnlich langen und fruchtbaren wissenschaftlichen Laufbahn ihrer Hilfsmittel und Methoden mit größtem Erfolg bedient hat. Weiterhin gibt der Band ein überzeugendes Bild von der Vielseitigkeit

der Errungenschaften, die durch die Mikroforschung auf den verschiedensten Gebieten der reinen Chemie und der Biologie zum Teil in Verfolgung von Anregungen, die auf den Jubilar zurückgehen, erzielt worden sind. Um von der Reichhaltigkeit des Bandes eine Vorstellung zu geben, seien hier von den 47 Abhandlungen und kleineren Beiträgen wenigstens einige namhaft gemacht: A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes: Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale. II. Separations in the Ammonium Sulfid Group. On Methods of Seperation in the $Al-Cr$ Group. H. Fischer: Chlorophyll. A. Frey-Wyssling: Über die optische Unterscheidung der verschiedenen Cellulosearten. F. Fuhrmann: Zur Mikro-p_H-Messung mit Chinhydron. J. Gangl und E. Liedl: Die Bestimmung kleiner Bleimengen in Milch. W. Halden und G. K. Unger: Zur Carotinbestimming in kleinsten Blutmengen. H. Hellström und H. v. Euler: Beobachtungen an Chromosomen im Dunkelfeld und im ultravioletten Licht. F. Hernler und R. Pfenigsberger: Abscheidung kleinster Metallmengen aus großem Flüssigkeitsvolumen durch Elektrolyse. H. Lieb und A. Soltys: Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. J. Mika: Zur Mikrotitration der sehr schwachen Basen. O. Richter: Der mikrochemische Nachweis der Cystolithen nach H. Molisch — ein Mittel zum Nachweis von durch Ultraviolettstrahlen hervorgerufenen Reduktionserscheinungen an Cystolithen.

Es bleibt auch ein Verdienst des kürzlich verschiedenen, um die „Mikrochemie“ verdienten Verlegers E. Haim, daß der Molisch-Band einen so stattlichen Charakter erhalten hat. *W. Böttger.*

Wulff, P., Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie. Ein Taschenbuch für chemische Laboratorien und chemisch-technische Betriebe. München: Rud. Müller & Steinicke 1936. 239 S. 97 Abb. im Text. Geh. 7.80 RM.

Der Verfasser dieses Taschenbuchs will dem Leser eine Gesamtübersicht über die physikalischen Analysenverfahren in die Hand geben, um ihn in die Lage zu versetzen, daß er sich ein Urteil bilden könne, ob eine bestimmte analytische Aufgabe mit physikalischen Mitteln und auf welche Weise sie zu lösen ist. Im ersten einleitenden Teil werden unter anderem die graphische Darstellung, Veranschaulichung und Auswertung bei physikalischen Analysenverfahren behandelt. Der zweite über 180 Seiten umfassende Teil ist den einzelnen physikalischen Verfahren gewidmet, nämlich der Bestimmung der Dichte, der Zähigkeit (inneren Reibung), thermischer Fixpunkte und Diskontinuitäten, von Wärmetönungen, der Emissionsspektralanalyse, der Nephelometrie und Luminescenzanalyse, dem Brechungsindex, dem optischen Drehwert, der radiometrischen Analyse, der Strahlungsabsorption, der Leitfähigkeit, der Aufnahme von Stromspannungskurven (Polarographie) und dem dielektrischen Verhalten. Den Abschluß bildet eine Zusammenstellung von Literaturhinweisen auf die in dem Bande nicht behandelten physikalischen Analysenverfahren. Der dritte Teil bringt übersichtliche Zusammenstellungen wichtiger spezifischer physikalischer Bestimmungsverfahren, ohne und mit Zuhilfenahme von chemischen Reaktionen sowie von Systemen, die mit unspezifischen Analysenverfahren untersucht werden können.

Wie man sieht, ist der Inhalt sehr reichhaltig. Die Behandlung ist kurz und prägnant. Das Buch wird sicherlich dazu beitragen, daß der Chemiker lernt, sich

selbst darüber Rechenschaft zu geben, welche Verfahren in einem gegebenen Falle das Ziel erreichen helfen können und Vorurteile gegen physikalische Methoden zu beseitigen. (In dieser Beziehung verdient die Bemerkung auf S. 38 Beachtung, daß die Mohrsche Waage in chemischen Laboratorien zu wenig bekannt sei, geschweige denn benutzt werde.) — Die Behandlung läßt erkennen, daß der Verfasser vielfach aus eigner Erfahrung spricht. Das Taschenbuch wird gewiß von vielen als eine Bereicherung des chemischen Schrifttums begrüßt werden.

W. Böttger.

Westphal, W., Physik, ein Lehrbuch. 4. Aufl. Berlin: Julius Springer 1937. 625 S. 619 Abb. Geb. 19.80 RM.

Die Auflagen dieses Lehrbuchs sind einander in kurzen Zeitabständen gefolgt, und in der Tat findet man bei Umfragen in den Kreisen der Studenten der exakten Naturwissenschaften, daß dieses Buch zur Zeit wohl mit das verbreitetste Lehrbuch der Physik ist. Die neue Auflage bedarf daher keiner besonderen Empfehlung.

Umfang und Charakter des Buchs sind im wesentlichen erhalten geblieben. Die Zahl der Abbildungen ist von 503 auf 619 gestiegen. Gänzlich umgearbeitet wurden die ersten Kapitel über die Mechanik der Massenpunkte und starren Körper, wobei die Grundbegriffe der Vektorrechnung eingeführt wurden. Sie gelangen dann auch in anderen Teilen des Buchs zur Anwendung. Natürlich sind auch die neuen Erkenntnisse der Quanten- und Kernphysik berücksichtigt worden. Die Ausstattung des Buchs ist wieder ausgezeichnet. *M. Czerny.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Mangan und Wasserstoff.

Von

A. Sieverts und H. Moritz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 37.)

Reines Mangan wurde durch Destillieren von technischem Metall im Vakuum hergestellt. — Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Mangan wurde zwischen 20° und 1320° C bei Drucken bis zu einer Atmosphäre ermittelt.

Quantitative Angaben über den Wasserstoffgehalt von Mangan wurden zuerst für ein Metall gemacht, das aus wässerigen Lösungen von Mangansalzen elektrolytisch niedergeschlagen worden war. So fand H. Bockshammer[1]) im Höchstfalle 12 cm³ Wasserstoff in 1 g Elektrolytmangan. Zu einem etwas höheren Wert (12·6 cm³/1 g *Mn*) gelangten H. Oaks und W. E. Bradt[2]). Da sich bei der Elektrolyse an der Kathode die tetragonal-flächenzentrierte (γ-)Modifikation des Mangans abscheidet[3]), so beziehen sich diese Angaben wahrscheinlich auf diese Modifikation.

E. Wedekind und Th. Veit[4]) fanden, daß Mangan, das im Wasserstoffstrom erhitzt worden war, beim darauffolgenden Verbrennen in Sauerstoff nur wenig Wasser bildete. Das deutet auf ein geringes Absorptionsvermögen des Mangans für Wasserstoff. Erst L. Luckemeyer-Hasse und Herm. Schenck[5]) haben 1932 an einer technischen Manganprobe nachgewiesen, daß Wasserstoff in Mangan erheblich löslich ist. Von ihren Messungen wird noch ausführlicher die Rede sein.

Auch wir haben das System Mangan—Wasserstoff zunächst an technischem Mangan untersucht. Daran anschließend haben wir

---

[1]) Bockshammer, H., Die elektrolytische Abscheidung des Mangans. Diss. Stuttgart 1921. — Schmid, W., Die elektrolytische Abscheidung des Mangans. Diss. Stuttgart 1922. Beide Dissertationen sind nicht im Druck erschienen. Die Einsicht in die Manuskripte verdanken wir Herrn Prof. Grube in Stuttgart. [2]) Oaks, H. und Bradt, W. E., Vorbericht 10 der Electrochem. Soc. New York für die 69. Hauptversammlung 1936. [3]) Neuburger, M. C., Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie (Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge N. F., Heft 30). Stuttgart 1936. [4]) Wedekind, E. und Veit, Th., Ber. 41 (1908) 3769. [5]) Luckemeyer-Hasse, L. und Schenck, H., Arch. Eisenhüttenwes. 6 (1932/33) 209.

das Lösungsvermögen reinen Mangans für Wasserstoff zwischen 20° und 1320° C und bei Drucken bis zu 1 Atm. aufwärts gemessen.

Versuchsanordnung.

Die Messung der Absorption geschah mit der von A. Sieverts und G. Zapf[1]) benutzten Anordnung. Die 90 cm lange Meßbürette faßte 12 cm³ und war in 0·05 cm³ eingeteilt. Der Absorptionskolben bestand aus Aluminiumoxyd der Degussa und war bis zur Erweiterung mit einem Stab aus dem gleichen Material ausgefüllt[2]). Das Gasaufnahmevermögen des mit dem Metall beschickten Kolbens wurde mit Argon für alle Versuchstemperaturen ermittelt. Durch einen besonderen Versuch mit dem leeren Kolben haben wir festgestellt, daß Wasserstoff und Argon die gleichen Eichwerte lieferten[3]). Verluste infolge von Diffusion waren, wie gelegentliche Nachprüfungen bestätigten, sehr gering, da die Versuchstemperaturen meist unter 1200° lagen. Bei Temperaturen oberhalb 1100° haben wir während der Absorptionsversuche das Mangan wegen seines verhältnismäßig hohen Dampfdruckes der Luftleere möglichst wenig ausgesetzt.

Die Lötstelle des Thermoelements (*Pt—PtRh*) lag außen mitten an der schwach gewölbten Wand des Absorptionskolbens. Die Temperatur im Innern des Kolbens haben wir durch den Absorptionsvorgang selbst geeicht, indem wir die unstetige Zunahme der Wasserstofflöslichkeit beim Schmelzpunkt des Kupfers und beim Schmelzpunkt des Mangans beobachteten[4]). Das außenliegende Thermoelement zeigte

---

1) Sieverts, A. und Zapf, G., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359 und Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936) 161.

2) Das Aluminiumoxyd ist für solche Zwecke ein ausgezeichnetes Material, ohne das die vorliegende Untersuchung nicht ausführbar gewesen wäre. Leider sind die Kolben nicht immer gasdicht. Vor dem Einsetzen in den Apparat wurde deshalb jeder Kolben auf Dichtigkeit geprüft. Dabei tauchte er fast bis zur Mündung in Wasser, während sein Innenraum mit einer Wasserstoffstahlflasche verbunden war. Bei 1·5 bis 2·0 Atü stiegen an undichten Stellen Gasblasen im Wasser auf. Erwies sich ein Kolben bei dieser Probe als dicht, so war er auch bei den Absorptionsversuchen undurchlässig für Gas.

3) Vgl. dagegen Martin, E., Arch. Eisenhüttenwes. **3** (1929/30) 407.

4) Die durch Wasserstoff von Atmosphärendruck bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des Mangans würde, falls sich aus der *H*-haltigen Schmelze reines *Mn* abschiede, 3·6° betragen (Schmelzwärme für 1 g Mangan = 67 cal, *H* atomar gelöst). Da das abgeschiedene Mangan stark *H*-haltig ist, so ist die Gefrierpunktserniedrigung in Wirklichkeit kleiner. Beim Kupfer berechnet sich die Gefrierpunktserniedrigung in Wasserstoff von Atmosphärendruck zu höchstens 0·4° C.

beim *Fp* des *Cu* 1163° statt 1183°
beim *Fp* des *Mn* 1220° statt 1244°.

Fast derselbe Unterschied von rund 20° in der Nähe von 1100° und 1200° wurde gefunden, als wir die Temperatur im Innern des diesmal leeren Kolbens mit einem zweiten auf das gleiche Millivoltmeter geschalteten Thermoelement maßen. Die Angaben des zweiten Thermoelementes wurden deshalb auch für die anderen Versuchstemperaturen als richtig angesehen. Die abgelesenen Werte waren folgende:

innen:	608	912	1200	1300° C
außen:	600	900	1181	1280° C.

Nach diesen Zahlen wurden die von dem äußeren Thermoelement angezeigten Temperaturen korrigiert.

Der elektrolytisch gewonnene Wasserstoff wurde in bekannter Weise gereinigt[1]). Hochprozentiges Argon stellte uns Lindes Eismaschinengesellschaft zur Verfügung. Das Gas wurde durch Überleiten über 440° heiße Calciumspäne von allen Verunreinigungen befreit. Vorratsgefäße für Wasserstoff und Argon waren mit dem Apparat verschmolzen.

Vorversuche mit technischem Mangan.

Das Mangan hatte uns die Gesellschaft für Elektrometallurgie, Doosener Werk, in dankenswerter Weise überlassen. Nach Angabe der Firma hatte das Metall folgende Zusammensetzung:

97·84%	*Mn*	0·14%	*Al*
1·12%	*Fe*	0·06%	*P*
0·67%	*Si*	0·09%	*S*.

Die groben Stücke der Probe wurden zertrümmert und bei 1050° 3 Stunden lang in strömendem H_2 behandelt. Dann wurden 90 g in den Absorptionskolben gebracht und bei 900° so lange immer wieder frischem Wasserstoff ausgesetzt, als noch Gas verbraucht wurde. Die Isobare wurde bei einem Druck von 741 mm *Hg* aufgenommen. Die Einstellungen der Gleichgewichte erforderten 5 bis 20 Minuten. Bis gegen Schluß der Meßreihe wurde die Temperatur von 1100° nicht überschritten. Bei 1175°[2]) zeigte rasches Ansteigen

[1]) Sieverts, A. und Hagen, H., Z. anorg. allg. Chem. 185 (1930) 226.

[2]) Bei dem Vorversuch mit technischem Mangan wurden die abgelesenen Temperaturen nicht korrigiert.

der Löslichkeit den Schmelzvorgang an. Bei Abkühlung trat die Erstarrung etwa 25° tiefer ein. Mit dem wieder festgewordenen Metall stellten sich die Gleichgewichte wegen der verkleinerten Oberfläche viel langsamer ein; nur noch zwei Messungen bei 1130° und 1100° wurden abgewartet, beide stimmten gut zu den übrigen. In Fig. 1 sind die Löslichkeiten, ausgedrückt in Kubikzentimetern $H_2(NTP)$ bezogen auf 100 g Metall, in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Zum Vergleich sind die Messungen von L. Luckemeyer-Hasse und H. Schenck in die Figur eingezeichnet. Ihre Untersuchung bezog sich auf eine Manganprobe (mit 96·4% Mn), die ähnlich zusammengesetzt war wie die unsrige. Aber sie benutzten als Absorptionsgefäß ein Quarzglasrohr, das bei höheren Temperaturen vom Mangan angegriffen und noch während der Versuchsreihe zerstört wurde. Deshalb ist verständlich, daß ihre Löslichkeitskurve insbesondere oberhalb 1050° von der unsrigen stark abweicht; unterhalb 1050° ist der Verlauf der beiden Isobaren ähnlich, doch liegen die Löslichkeitswerte unserer Kurve durchweg höher.

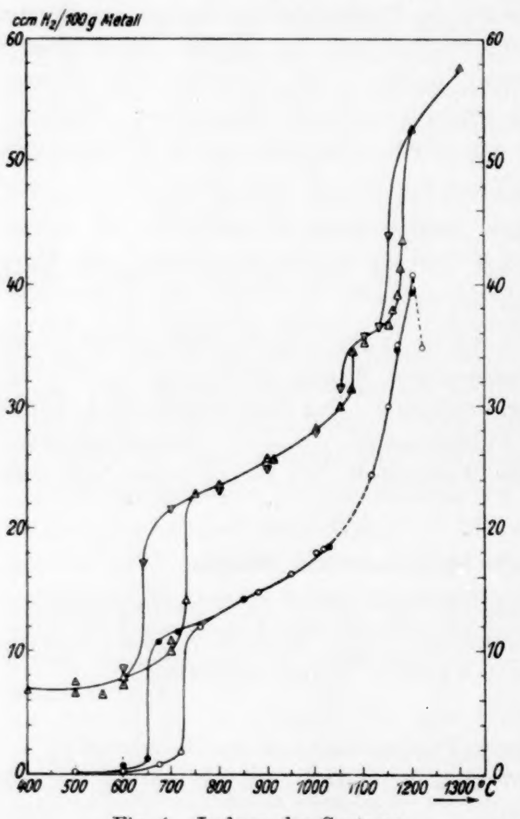


Fig. 1. Isobare des Systems Mn (techn.)—H_2.

	steigende Temp.	fallende Temp.
Eigene Messungen	△—△—△	▽—▽—▽
L. Luckemeyer-Hasse und H. Schenck	○—○—○	●—●—●

Darstellung reinen Mangans.

Nachdem die Vorversuche mit technischem Mangan die Brauchbarkeit der Versuchsanordnung und insbesondere der Aluminiumoxydgefäße erwiesen hatten, schien es lohnend, die Untersuchung auf das reine Metall auszudehnen.

Zunächst wurde die Darstellung durch elektrolytische Abscheidung des Metalls versucht[1]). Die Erfolge waren nicht ermutigend. Die Abhandlung von J. Coster und S. M. Shelton[2]) über die Abscheidung reinen Mangans aus Sulfatlösungen auch in technischem Ausmaß, wurde uns erst nach Abschluß dieser Untersuchung durch ein Referat in „Stahl und Eisen" bekannt, konnte also nicht mehr verwertet werden. Viel bessere Ergebnisse hatten wir mit der Gewinnung von reinem Mangan aus dem technischen Metall durch Destillation im Vakuum. Die leichte Verdampfbarkeit des Elementes ist lange bekannt[3]). Praktisch verwendet wurde die Destillation im Hochvakuum wohl zuerst von M. L. V. Gayler[4]), auch in der Dissertation von A. Kortengräber[5]) werden solche Versuche beschrieben.

Seit einiger Zeit stellt die Heraeus Vakuumschmelze reines Mangan durch Vakuumdestillation dar[6]).

Eigene Versuche.

Ausgangsmaterial war ein pulverförmiges Mangan des Elektrowerkes Weisweiler. Nach Angabe der Fabrik enthielt es rund 97% *Mn*, 2% *Fe* und 0·15% *C*.

---

1) Förster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl., 1923, S. 560. Weitere Nachweise finden sich in den Stuttgarter Dissertationen von H. Bockshammer (1921) und W. Schmid (1922), ferner bei H. Oaks und W. E. Bradt (vgl. S. 249, Anm. 1 und 2) und in der Dissertation von A. Kortengräber: Beiträge zur Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse im System Mangan—Stickstoff. Münster 1933.

2) Coster, J. und Shelton, S. M., Engng. Min. J. **137** (1936) 510. Shelton, S. M., U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations **1936**, 29. Stahl u. Eisen **57** (1937) 355.

3) Vgl. Tiede, E. und Birnbräuer, F., Z. anorg. allg. Chem. **87** (1914) 152. Millar, R. W., J. Ind. and Engin. Chem. **17** (1925) 34, ermittelte den Dampfdruck bei 1080° zu 1 mm.

4) Gayler, M. L. V., J. Iron Steel Inst. **115** (1927) 393 und Metallwirtsch. **9** (1930) 677.

5) Kortengräber, A., loc. cit.

6) Vgl. Grube, G., Bayer, K. und Bumm, H., Z. Elektrochem. **42** (1936) 805. Die Abhandlung erschien im November 1936, als unsere Destillationsversuche fast abgeschlossen waren.

Alle Teile des Destillationsapparates, die mit hocherhitztem Mangan in Berührung kommen sollten, bestanden aus Degussa-Aluminiumoxyd. In einem einseitig geschlossenen Rohr von 35 mm äußerem Durchmesser und 260 mm Länge aus Aluminiumoxyd (oder Pythagorasmasse) befand sich ein beiderseits offenes Rohr aus Aluminiumoxyd von der gleichen Länge (vgl. Fig. 2). Am hinteren Ende dieses Innenrohres befand sich ein 60 mm langes Schiffchen aus Al_2O_3, das etwa 24 g Manganpulver faßte. Innenrohr und Schiffchen wurden fest an das geschlossene Ende des Außenrohres herangeschoben. Auf die Mündung des Außenrohres war eine Glaskappe mit Schliff aufgekittet, so daß das Rohrinnere mit der Leitung zu einer zweistufigen Ölpumpe von Leybold verbunden werden konnte. Die Erhitzung geschah in einem kleinen elektrischen Röhrenofen. Zur Destillation wurde der Apparat auf etwa 0·5 mm *Hg* ausgepumpt und der Ofen langsam auf 1220° erhitzt, während die Glaskappe gut gekühlt wurde. Nach zweistündiger Destillation bei 1220°



Fig. 2.

wurde langsam im Vakuum bis 20° abgekühlt. Nach allen so ausgeführten Destillationen bot die Innenseite des Innenrohres folgendes Bild: bis zu einer Entfernung von 90 mm vom hinteren Ende war sie völlig weiß. Dann kam in einer 20 bis 25 mm langen und 2 bis 3 mm dicken ringförmigen Schicht silberweißes Mangan. Nach dem vorderen Ende zu lief sie allmählich in eine dünne schwarze Schicht aus, die wahrscheinlich den größten Teil der flüchtigeren Verunreinigungen enthielt. (Ein besonders flüchtiger Bestandteil destillierte schon bei 1100° bis zur Glaskappe.) Zur Außenseite des Innenrohres destillierte immer nur ein ganz kleiner Teil reinen Mangans[1]). Einige Versuche zum Auffinden der geeignetsten Temperatur ergaben, daß bei 1100° in 2 Stunden nur 5 g reines Metall aus 22 g Rohmangan destilliert waren. Bei 1300° hingegen war schon nach 80 Minuten fast das gesamte Mangan aus dem Schiffchen verdampft. Das verdichtete Metall war aber dann so weit nach vorn gedrungen, daß es sich zum Teil auf den flüchtigen Verunreinigungen abgesetzt hatte,

[1]) Deshalb konnte das Außenrohr aus Pythagorasmasse bestehen.

von denen es nicht mehr zu trennen war. Deshalb wurde die Temperatur 1220° beibehalten.

Bei dieser Art zu arbeiten wurden aus 22 bis 25 g Rohmangan jedesmal 15 bis 20 g reines Mangan erhalten. Das destillierte Metall war so spröde, daß es im Achatmörser leicht zu einem feinen Pulver verrieben werden konnte[1]). Das später in dem Absorptionskolben zusammengeschmolzene und wieder erstarrte Metall konnte einfach durch leichtes Klopfen im Kolben zerkleinert und so aus diesem entfernt werden.

Die Spektralanalyse des Mangans[2]) ergab sehr wenig *Si* und *Al* und praktisch kein Eisen. Für das von der Heraeus-Vakuumschmelze gelieferte Mangan machen Grube, Bayer und Bumm (loc. cit.) ganz ähnliche Angaben. Wir haben eine Probe aus Hanau bezogenen Metalls mit der unsrigen verglichen: beide entwickelten mit Säuren fast geruchlosen Wasserstoff; bei beiden war die Rhodanreaktion der Lösungen auf Eisen sehr schwach. Auch das im nächsten Abschnitt behandelte Verhalten gegen Wasserstoff spricht für die Gleichheit der beiden Metallproben.

Reines Mangan und Wasserstoff.

Beim Erhitzen im luftleer gemachten Absorptionskolben gab das destillierte Metall geringe Gasmengen ab. Sie wurden abgepumpt und nun das Mangan bei 900° mit Wasserstoff vorbehandelt (vgl. S. 251) Dabei brauchte der Wasserstoff nur wenige Male erneuert zu werden. Im ganzen wurden drei Versuchsreihen durchgeführt:

1a. mit 80·0 g *Mn* der Heraeus-Vakuumschmelze,

1b. mit 33·33 g *Mn* der Heraeus-Vakuumschmelze,

2. mit 33·33 g *Mn* eigener Darstellung.

Die Isobaren wurden bei 760 mm *Hg* aufgenommen. Die Reihenfolge der einzelnen Messungen folgt aus den Tabellen 1a, 1b und 2; diese enthalten:

1. die laufende Nummer der Messungen,

---

[1]) Erstarrtes reines Mangan ist stets rissig und zerspringt oft in kleinere Teile. Das hängt mit den Volumenänderungen im festen Zustand zusammen, vgl. Gayler, M. L. V. loc. cit. und Grube, G., Bayer, K. und Bumm, H., loc. cit., bes. S. 809.

[2]) Für die Ausführung der Spektralanalysen sind wir der Firma Carl Zeiß zu Dank verpflichtet.

2. die Einstellzeiten (Minuten, gerechnet vom Zeitpunkt der letzten Wasserstoff-Füllung oder der ersten auf sie folgenden Gleichgewichtseinstellung),
3. die korrigierten Versuchstemperaturen in Grad C,
4. die Löslichkeiten, ausgedrückt in Kubikzentimetern $H_2(NTP)$ auf 100 g Mangan.

Tabelle 1 (Isobare). Löslichkeit des H_2 in reinem Mangan (Heraeus). Gasdruck: 760 mm.

a) Gemessen an 80·00 g *Mn*.

Nr.	Min.	°C	cm³ H_2/100 g *Mn*	Nr.	Std. (!)	°C	cm³ H_2/100 g *Mn*
Isotherme I (608°)				6	0	202	16·82
1	0	608	9·58	7	2·6	101	24·10
2	43	506	8·89	9	33·4	25	43·10 [1])
3	53	395	9·64	10	44·2	304	11·12
5	353	202	17·70	11	44·6	405	8·58
				13	46·0	608	8·52

Kontrolle: $+0·51$ cm³ H_2.

b) Gemessen an 33·33 g *Mn*.

Nr.	Min.	°C	cm³ H_2/100 g *Mn*	Nr.	Min.	°C	cm³ H_2/100 g *Mn*
Messung der Isotherme II (912°)				31	72	1132	42·33 Ac_3
				32	77	1148	39·24
14	0	912	29·34	33	95	1219	43·23
15	25	811	27·12	35	119	1127	38·94 Ar_3
17	67	669	25·29 Ar_1	36	124	1117	42·39
18	81	648	9·54	37	138	1076	41·37 Ar_2
19	142	608	9·36	38	149	1045	34·05
21	40	709	11·22	43	39	1219	42·75
22	48	750	12·00 Ac_1	44	44	1239	43·83
23	59	770	27·36	45	56	1244	54·00 *Fp*
				46	71	1249	59·43
26	0	912	29·28	47	77	1279	60·57
27	28	1035	33·12	49	97	1320	63·24
29	46	1081	34·89 Ac_2	51	116	1239	59·04 [2])
30	60	1096	41·58	52	145	1219	43·29

[1]) Die Gasaufnahme war vielleicht noch nicht ganz beendet. [2]) Erstarrung bei 1229°.

Tabelle 2 (Isobare). **Löslichkeit des Wasserstoffs in reinem** Mn (eigener Darstellung). Gasdruck: 760 mm. Gemessen an 33·33 g Mn.

Nr.	Min.	°C	cm³ H_2/100 g Mn	Nr.	Min.	°C	cm³ H_2/100 g Mn
1	0	405	9·18	26	165	1137	41·67
2	64	506	8·88	27	175	1117	41·34
3	99	608	9·27	28	191	1066	39·21
6	146	760	12·06	29	206	1045	33·24 Ar_2
7	150	771	15·39 Ac_1				
8	153	781	24·03	32	0	912	28·95
9	165	791	27·09	35	74	689	25·11
				36	80	669	23·64 Ar_3
12	0	912	29·04	38	92	659	9·27
14	47	1066	33·27 Ac_2	41	223	405	8·61
18	90	1117	41·22				
19	96	1158	41·67 Ac_3	46	0	1117	40·65
20	102	1158	40·26	48	30	1163	39·36
21	115	1178	40·11	50	45	1219	42·00
22	133	1219	42·39	51	60	1239	57·78 Fp
23	147	1168	39·99	52	69	1270	59·43
24	158	1148	40·92 Ar_3	54	92	1320	62·04
25	162	1142	41·52	55	102	1264	59·43

Tabelle 3 (Isothermen). **Löslichkeit des** H_2 **in reinem Mangan** (Heraeus).

I. Gemessen bei 608° an 80·0 g Mn.

Nr.	1	2	3	4	6	7
p (mm Hg)	760	379	252	210	188	263
l = cm³ H_2/80 g Mn	7·65	5·22	6·32?	3·78	3·64	4·38
$\sqrt{p}:l$	3·6	3·8	2·5	3·8	3·8	3·7

II. Gemessen bei 912° an 33·33 g Mn.

Nr.	1	2	3	4	5	8	9	10	11
p (mm Hg)	760	468	380	257	187	195	247	289	380
cm³ H_2/33·3 g Mn .	9·84	7·71	7·25	5·61	4·74	4·62	5·21	5·66	6·60
$\sqrt{p}:l$	2·8	2·8	2·7	2·8	2·9	3·0	3·0	3·0	3·0

III. Gemessen bei 192° an 33·33 g Mn.

Nr.	1	2	3
p (mm Hg)	760	380	275
cm³ H_2/33·3 g Mn	5·13	3·44	2·85
$\sqrt{p}:l$	5·4	5·7	5·8

Alle Ergebnisse sind in Fig. 3 übersichtlich dargestellt. Die Markierung der einzelnen Meßpunkte läßt erkennen, ob die Löslichkeitswerte bei fallender oder steigender Temperatur eingestellt wurden und welcher Versuchsreihe sie entstammten. Die Löslichkeiten sind in demselben Maß wiedergegeben wie in den Tabellen 1 und 2; außer-

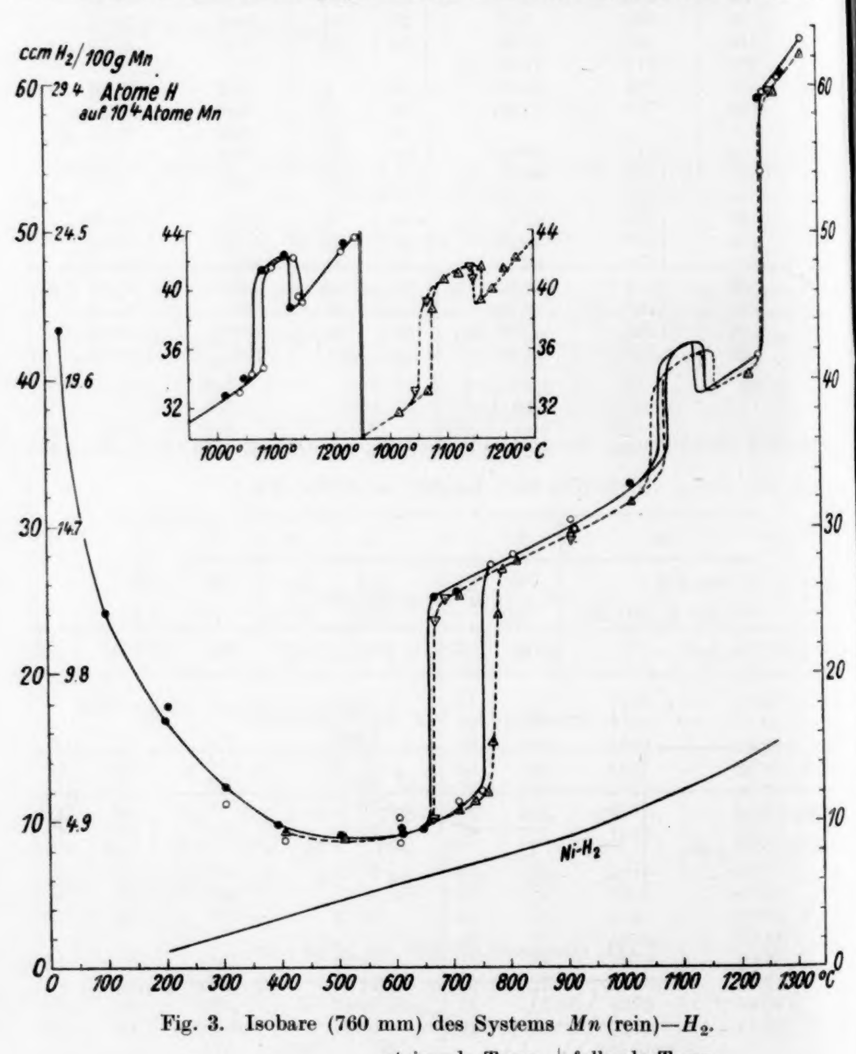


Fig. 3. Isobare (760 mm) des Systems *Mn* (rein)—H_2.

	steigende Temp.	fallende Temp.
Mn (Heraeus)	○—○—○	●—●—●
Mn (eigene Darst.)	△- -△- -△	▽- -▽- -▽

dem ist eine Skala eingezeichnet für: Atome H bezogen auf 10^4 Atome Mangan.

Innerhalb der Versuchsreihen 1a und 1b wurden auch einige Isothermen aufgenommen, vgl. Tabelle 3.

Besprechung der Ergebnisse.

Die Isobaren für Wasserstoff von Atmosphärendruck stimmen für die beiden Proben reinen Mangans, wie Fig. 3 anschaulich zeigt, nahe überein. Geringe Unterschiede liegen insbesondere zwischen 1050° und 1150°. Deutlich sind drei Umwandlungstemperaturen A_1, A_2, A_3 erkennbar[1]). Bei allen dreien ist die Lage des Umwandlungspunktes von der Einstellungsrichtung abhängig; die Breite der Hystereseschleife beträgt

$$\text{bei } A_1 \sim 100°, \quad \text{bei } A_2 \sim 20°, \quad \text{bei } A_3 \sim 15°.$$

Tabelle 4 enthält die Löslichkeitswerte für reines und für technisches Mangan bei Temperaturen, die nahe unterhalb und nahe oberhalb der Umwandlungspunkte und des Schmelzpunktes liegen. Die Differenzen zweier untereinander stehender Zahlen ergeben zugleich die ungefähren Beträge der Löslichkeitssprünge bei den Umwandlungspunkten und beim Schmelzpunkt. Die Werte für das technische Mangan liegen tiefer als die für reines Metall, die Zahlen von LUCKEMEYER-HASSE und SCHENCK sind die niedrigsten.

Tabelle 4. Löslichkeiten des Wasserstoffs in verschiedenen Manganproben (cm³ $H_2(NTP)$)/100 g Mn).

Temp. nahe bei	°C	Reines Mn: HERAEUS	Reines Mn: Eigene Darstellung	Technisches Mn: 97·8 % Mn	Technisches Mn: 96·4 % Mn[2])
A_1	600	9	9	7·5	0·5
	800	27	27	23	13·0
A_2	1050	34	33	30	19·5
	1100	42	41	35·5	(23)
A_3	1125	42·5	41·5	—	—
	1165	40	39·5		
Fp	1244	krist. 44	44	37	—
		flüssig 59	59	52	
	1320	flüssig 62	63	(58)	—

[1]) Wir bezeichnen die Umwandlungspunkte nach dem Vorbilde des Eisens auf der Abkühlungskurve mit Ar_3, Ar_2, Ar_1, auf der Erhitzungskurve mit Ac_1, Ac_2, Ac_3. [2]) Messungen von L. LUCKEMEYER-HASSE und H. SCHENCK.

In Tabelle 5 sind die Umwandlungstemperaturen bei Erhitzung und Abkühlung zusammengestellt.

Tabelle 5. Umwandlungstemperaturen (° C) verschiedener Manganproben, abgeleitet aus den sprungweisen Änderungen der H_2-Löslichkeiten.

	Reines *Mn*		Technisches *Mn*	
	Heraeus °C	Eigene Darstellung °C	97·8 % °C	96·4 %[1] °C
Ar_1	660	670	640	650
Ac_1	750	770	730	730
Ar_2	1065	1050	1050	1050 (?)
Ac_2	1080	1070	1075	—
Ar_3	1125	1145	fehlt	fehlt
Ac_3	1140	1165	„	„

Die beiden Proben des reinen Metalls unterscheiden sich ein wenig: für die Heraeus-Probe fanden wir A_2 etwa 15° höher, A_3 etwa 25° tiefer als für unser Mangan. Bei den technischen Manganproben lag A_1 etwa 30° tiefer, A_2 fast an derselben Stelle wie beim reinen Mangan, A_3 war verschwunden[2]) (Fig. 1).

Bis vor kurzem nahm man an, daß das Mangan in drei verschiedenen Formen (α, β, γ) vorkomme. Kürzlich aber haben G. Grube, K. Bayer und H. Bumm (loc. cit.) durch thermische Analyse (Differenzmethode) am reinen Mangan drei Umwandlungstemperaturen gefunden, die dem Dasein von vier Modifikationen entsprechen. Auch Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Susceptibilität des Mangans führten zu dem gleichen Ergebnis. Die von Grube und seinen Mitarbeitern gefundenen Werte waren folgende:

Tabelle 6.

Messung thermisch		Messung magnetisch	
Ar_1	677° C	Ar_1	610° C
Ac_1	736° C	Ac_1	750° C
Ar_2	1062° C	Ar_2	1075° C
Ac_2	1072° C	Ac_2	1075° C
Ar_3	1152° C	Ar_3	1120° C
Ac_3	1162° C	Ac_3	1120° C

[1]) Messungen von L. Luckemeyer-Hasse und H. Schenck. [2]) Auf der Kurve von Luckemeyer-Hasse und Schenck ist auch A_2 nur eben angedeutet.

Die aus den thermischen Messungen ermittelten Umwandlungspunkte liegen den aus den Löslichkeitsversuchen von uns abgeleiteten Werten der Tabelle 5 sehr nahe. Von den magnetischen Messungen fällt nur der A_3-Punkt heraus. Der Befund GRUBES, daß das Mangan bis zu seinem Schmelzpunkt drei enantiomorphe Umwandlungen erfährt, also vier Modifikationen bildet, wird durch unsere Versuche auf einem ganz unabhängigen Wege bestätigt.

Einige Eigenschaften der vier Modifikationen sind im folgenden zusammengestellt:

Tabelle 7.

Modifikation	Kristallsystem	Dichte	Temperaturkoeffiz. des elektrischen Widerstandes
α-Mangan	kubisch, 58 Atome im Elementarwürfel	7,46	0,0002
β-Mangan	kubisch, 20 Atome im Elementarwürfel	7,24	0,0014
β'-Mangan	kubisch flächenzentriert[1])	—	—
γ-Mangan	tetragonal flächenzentriert	7·21	0·0053

Bei A_1 ($\alpha \leftrightarrows \beta$) hat das β-Mangan höheres Lösungsvermögen, bei A_2 ($\beta \rightleftarrows \beta'$) die β'-Form, bei A_3 ($\beta' \rightleftarrows \gamma$) aber löst das γ-Mangan weniger H_2 als das β'-Mangan. Beim Schmelzpunkt endlich ist das Lösungsvermögen des flüssigen Metalls für H_2 erheblich größer als das der kristallinischen γ-Phase.

Daß es sich um normale Gaslöslichkeiten handelt, wird durch die Isothermen bei 192° und 608° (α-Mangan) und durch die 912°-Isotherme (β-Mangan) bewiesen. In den drei Meßreihen (vgl. Tabelle 3) ist die gelöste Wasserstoffmenge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional. Bei der Wasserstoffabsorption treten also keine neuen Hydridphasen auf.

Die Temperaturkoeffizienten der H_2-Löslichkeit sind für β-, β'- und γ-Mangan und das flüssige Metall wie bei den meisten Metallen positiv. Sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die α-Form. Oberhalb Zimmertemperatur sinkt mit steigender Temperatur die Löslichkeit des Wasserstoffs zu einem flachen Minimum nahe bei 600° und wächst dann bis zum A_1-Punkt. Ein solches Verhalten ist für Wasserstoff

---

[1]) GRUBE, G., BAYER, K. und BUMM, H., loc. cit., S. 813. Wir haben die von GRUBE neu gefundene Modifikation mit $\beta' Mn$ bezeichnet, weil so die längst bekannte γ-Modifikation ihren Namen behalten kann.

bisher nur an Legierungen, nicht aber an reinen Metallen beobachtet worden[1]).

Auch sonst hat das α-Mangan (und minder ausgesprochen das β-Mangan) Legierungseigenschaften. Die Kristallstruktur ist so verwickelt, wie sie sonst bei reinen Metallen kaum vorkommt[2]). Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von α-Mangan ist so niedrig wie sonst nur bei Legierungen (vgl. Tabelle 7). Die Temperaturwiderstandskurve des α-Mangans ist zuletzt von GRUBE, BAYER und BUMM (loc. cit.) aufgenommen worden. Der Widerstand steigt sehr langsam mit wachsender Temperatur, geht bei 600° durch ein Maximum und fällt dann bis A_1. Die Kurve ist ein völliges Gegenstück zu der von uns gefundenen Löslichkeitskurve mit ihrem Minimum in der Nähe von 600°.

Unter die Isobaren des reinen Mangans ist in Fig. 3 zum Vergleich die bekannte Isobare des Systems Nickel—Wasserstoff[3]) eingezeichnet. Da das Nickel von den Elementen der Eisengruppe das größte H_2-Lösungsvermögen besitzt, veranschaulicht die Gegenüberstellung deutlich das außergewöhnliche Verhalten des Mangans zum Wasserstoff.

Zusammenfassung.

1. Reines Mangan wurde aus technischem (aluminothermisch hergestelltem) durch Destillation im Vakuum dargestellt. Die einfache zu diesem Zwecke benutzte Versuchsanordnung wird beschrieben; alle Teile des Apparates, die bei dem Erhitzen mit Mangan in Berührung kamen, bestanden aus Aluminiumoxyd der Degussa.

2. Das Lösungsvermögen des reinen Mangans für Wasserstoff wurde zwischen 20° und 1320° C bei Drucken bis zu 1 Atm. aufwärts gemessen. Das Lösungsvermögen des Mangans für Wasserstoff ist weit höher als das der im periodischen System benachbarten Metalle *Cr, Fe, Ni, Co*.

3. Die Löslichkeitskurve (Isobare bei 760 mm) zeigt drei Umwandlungspunkte für das feste Mangan an; es gibt also vier Modi-

---

[1]) SIEVERTS, A. und KIRSCHFELD, L., Z. Elektrochem. **36** (1930) 127. Die Isobaren der H_2-Löslichkeit von $V-Fe$-Legierungen mit 9% und mit 22% V gehen durch ein Minimum. — Auch die Kurve der sehr geringen Löslichkeit von O_2 in festem Silber hat ein Minimum (STEACIE, E. W. R. und JOHNSON, F. M. G., Proc. Roy. Soc. London (A) **112** (1927) 541. [2]) Die beste Analogie zur Struktur des α-Mangans bildet nach NEUBURGER, loc. cit., die Phase $Mg_{17}Al_{12}$ im System $Al-Mg$. [3]) cm³ H_2/100 g Ni.

fikationen des Metalls. Dieses Ergebnis steht in vollem Einklang mit den vor kurzem veröffentlichten Untersuchungen G. GRUBEs und seiner Mitarbeiter, die auf ganz anderen Wegen zu der gleichen Schlußfolgerung gelangten.

4. Die von α- und β-Mangan gelösten H_2-Mengen sind bei konstanter Temperatur der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional.

5. Die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeiten sind für β-, β'-, γ-*Mn* und das flüssige Metall positiv. Die Löslichkeitskurve für das α-*Mn* geht durch ein Minimum.

6. Bei den Umwandlungstemperaturen löst β-*Mn* mehr H_2 als α-*Mn*, β'-*Mn* mehr als β-*Mn*, γ-*Mn* weniger als β'-*Mn*. Beim Schmelzpunkt hat das flüssige Metall erheblich größeres Lösungsvermögen für H_2 als die kristallinische γ-Phase.

7. Für ein technisches Metall mit 97·8% *Mn* lagen die Löslichkeitswerte durchweg etwas tiefer. A_1 und A_2 waren fast unverändert, A_3 war verschwunden.

Jena, Chemisches Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität,
den 6. August 1937.

Die Elektrolytwirkung bei Essigsäure. II.

Die Ionenaktivitätskoeffizienten in wässerigen Alkali- und Ammoniumchloridlösungen.

Von

S. Kilpi und **A. Meretoja.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 8. 37.)

Die Ionenaktivitätskoeffizienten der Essigsäure in Alkali- und Ammoniumchloridlösungen bei 18° C bzw. bei 25° C wurden berechnet aus den gemessenen Wasserstoffpotentialen und aus den mit Hilfe der früher bestimmten Konzentrationskonstanten berechneten Ionenkonzentrationen. Es wurden nach der Debye-Hückelschen Theorie Interpolationsgleichungen aufgestellt zur Berechnung der Ionenaktivitätskoeffizienten.

Die an *KCl* und Essigsäure 0·1 norm. Lösung ist geeignet zur Bezugslösung in den p_H-Messungen. Das Wasserstoffpotential dieser Lösung ist gut reproduzierbar und leicht zu messen, und sowohl die Wasserstoffionenkonzentration als die Wasserstoffionenaktivität der Lösung sind exakt zu bestimmen.

Einleitung.

Die klassischen Konzentrationskonstanten der schwachen Säuren und Basen sind von dem Salzgehalt der Lösung abhängig. Zur Berechnung des Einflusses dieser Elektrolytwirkung auf die Ionenkonzentrationen der Säure—Basen-Gleichgewichte reicht die Kenntnis der Konzentrationskonstanten in den bezüglichen Salzlösungen aus.

Aber die zur Untersuchung der Säure—Basen-Gleichgewichte gewöhnlich angewendeten potentiometrischen Messungen geben nicht die Konzentration, sondern die Aktivität des Wasserstoffions an. Zur Anpassung dieser Aktivitätswerte auf die Berechnung der Gleichgewichtsbeziehungen sollen deshalb auch die bezüglichen Wasserstoffionenaktivitätskoeffizienten bekannt sein.

Im vorigen Teil[1]) haben wir die klassische Dissoziationskonstante der Essigsäure in Alkali- und Ammoniumchloridlösungen bestimmt. Wie im folgenden dargestellt wird, ergeben diese erhaltenen Werte die Möglichkeit, den Wasserstoffionenaktivitätskoeffizienten in den Salzlösungen nach einer von den früher angewendeten abweichenden und von diesen unabhängigen Methode zu bestimmen.

---

[1]) Kilpi und Meretoja, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 371.

Die Bestimmung des Wasserstoffionenaktivitätskoeffizienten.

Bei der Bestimmung des Wasserstoffionenaktivitätskoeffizienten sollen sowohl die Aktivität als die Konzentration des Wasserstoffions in der bezüglichen Lösung bekannt sein. Die letztere ergibt sich bei starken Säuren wie bei Chlorwasserstoffsäure mit der Annahme der vollständigen Dissoziation ohne weiteres aus der Konzentration der Säure. Messungen zur Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität in Chlorwasserstoffsäure haben angestellt Sörensen und Linderström-Lang[1]), Scatchard[2]), Harned[3]), Bjerrum und Unmack[4]) und Larsson und Adell[5]). Auf diesbezüglichen Messungen gründet sich die früher angewendete Methode zur Bestimmung des Wasserstoffionenaktivitätskoeffizienten in den Salzlösungen.

Zur Berechnung der Wasserstoffionenaktivität und der auf unendliche Verdünnung bezogenen Aktivitätskoeffizienten sollen die Messungen bis Lösungen ausgedehnt werden, die genügend verdünnt sind, um den bezüglichen Aktivitätskoeffizienten theoretisch berechnen zu können. Aber in den verdünnten Chlorwasserstoffsäurelösungen ist wegen der kleinen Pufferkapazität derselben und der dadurch verursachten Empfindlichkeit des Wasserstoffpotentials gegen Verunreinigungen ein exaktes Messen des Potentials verhältnismäßig schwierig.

Doch haben verschiedene Autoren in dieser Weise z. B. für p_{aH} der als Bezugslösung in den p_H-Messungen allgemein angewendeten Veibelschen Lösung (0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl) ziemlich gut miteinander übereinstimmende Werte erhalten. Mit der Formel von Bjerrum:

$$-\log f_i = 0{\cdot}2\sqrt[3]{c} + m \log p/p_0,$$

wo p und p_0 die Werte des Dampfdruckes von Lösung und Wasser sind und m eine Konstante ist, wird von Sörensen und Linderström-Lang[6]) aus den von ihnen ausgeführten Messungen für das Potential E_0 der angewendeten Kalomelelektrode gegen die Wasserstoffelektrode mit der Wasserstoffionenaktivität gleich Eins der Wert 0·3357 Volt

---

[1]) Sörensen und Linderström-Lang, Medd. fra Carlsberg Lab. **15** (1925) Nr. 6. [2]) Scatchard, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 701. [3]) Harned, J. physic. Chem. **30** (1926) 434. [4]) Bjerrum und Unmack, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **9** (1929) Nr. 1. Vgl. die daselbst angegebene Literatur. [5]) Larsson und Adell, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 352. [6]) Sörensen und Linderström-Lang, loc. cit.

(nach Wegeliminieren des Flüssigkeitspotentials) erhalten. Gegen die VEIBELsche Lösung war das Potential der Kalomelelektrode 0·4556 Volt. Für p_{aH} berechnet sich somit 2·078. Die Messungen waren bei 18° C ausgeführt. KOLTHOFF und BOSCH[1]) erhielten nach ihren mit 0·001 norm. HCl-Lösung, in der die Wasserstoffionenaktivität nach den Messungen von SCATCHARD gleich $0·0_3965$ angenommen wurde, und mit der VEIBELschen Lösung bei 18° C ausgeführten Messungen den Wert 2·073 bzw. 2·066 für p_{aH} der VEIBELschen Lösung. Sie schlagen 2·075 als den zuverlässigsten Wert vor nach dem von SCATCHARD[2]) in 0·1 norm. HCl-Lösung bestimmten Wasserstoffionenaktivitätskoeffizienten 0·841 (bei 25° C). BJERRUM und UNMACK[3]) extrapolierten ihre bei: $\mu \leqq 0·03$ erhaltenen Werte auf unendliche Verdünnung mit der nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie geschriebenen Extrapolationsformel: $-\log f_i = 0·499\sqrt{c} - \beta c$ (bei 18° C). Für p_{aH} der VEIBELschen Lösung berechnet sich 2·065 aus den Messungen bei 18° C und 2·061 aus den bei 25° C ausgeführten Messungen.

Wegen der größeren Pufferkapazität sind bei schwachen Säuren die Potentialmessungen mit einer zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung genügend kleinen Ionenstärke leichter exakt auszuführen als bei Salzsäure. In diesem Falle liegt die Schwierigkeit in der Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration, die eine zuverlässig bestimmte Dissoziationskonstante der Säure voraussetzt. Außerdem muß die Dissoziationskonstante ohne Anwendung von den in Salzsäure gemessenen Potentialwerten ermittelt worden sein, wenn man die Wasserstoffionenaktivität unabhängig von den in Salzsäure bestimmten Wasserstoffionenaktivitätskoeffizienten erhalten will.

In bezug auf Essigsäure ist von KILPI und MERETOJA[4]) die klassische Dissoziationskonstante aus den Potentialsprungwerten bestimmt worden, wobei man die auf eine bestimmte Wasserstoffionenaktivität bezogenen Potentialwerte nicht braucht. Nach der Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit den nach anderen Methoden bestimmten ist die Dissoziationskonstante wenigstens in den KCl-haltigen Lösungen mit einer zum vorliegenden Zweck genügenden Genauigkeit bestimmt worden. Zudem wirkt der Umstand günstig bei der Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration, daß

---

[1]) KOLTHOFF und BOSCH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46** (1927) 430; 49 (1930) 401. [2]) SCATCHARD, loc. cit. [3]) BJERRUM und UNMACK, loc. cit. [4]) KILPI und MERETOJA, loc. cit.

$[cH^+]$ gemäß der in konzentrierten Essigsäurelösungen geltenden Gleichung:

$$[cH^+] = \sqrt{K_A c} \tag{1}$$

in Quadratwurzelbeziehung zu der Dissoziationskonstante steht.

Das Potential E_0 der angewendeten Bezugselektrode gegen die Wasserstoffelektrode mit der Wasserstoffionenaktivität gleich Eins kann ermittelt werden durch Messen des Potentials der Wasserstoffelektrode in einer Essigsäurelösung mit zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung genügend kleiner Ionenstärke. In reiner Essigsäurelösung ergaben sich einigermaßen schwankende Werte für das Potential. Auch ist die Berechnung des Flüssigkeitspotentials in diesem Falle unsicher. Die Reproduzierbarkeit des Potentials wird durch Salzzusatz erhöht. Deshalb wurde zur Bestimmung von E_0 der angewendeten Kalomelelektrode das Potential der Kette:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ 0{\cdot}1 \text{ norm. } KCl \mid KCl(c),\ HA(c_e) \mid H_2$$

gemessen bei so kleinen Salzkonzentrationen c (0·001 bzw. 0·004 mol. an das Salz), daß die DEBYE-HÜCKELsche Gleichung noch in der Form angewendet werden darf:

$$-\log f_i = \frac{A\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}, \tag{2}$$

indem A bei 18° C und 25° C 0·499 bzw. 0·504 ist.

Mit Hilfe dieses Wertes für f_i und der nach der Gleichung:

$$[cH^+]^2/(c_e - [cH^+]) = K_A \tag{3}$$

zu berechnenden Wasserstoffionenkonzentration erhält man den Wert p_{aH} der Lösung und somit E_0 (in Millivolt), z. B. bei 18° C nach der Gleichung:

$$E_0 = E - 57{\cdot}72\, p_{aH}, \tag{4}$$

indem E das für Flüssigkeitspotential korrigierte Potential der obigen Kette ist. Nach derselben Gleichung berechnet sich mit Hilfe des so bestimmten Wertes von E_0 der Wert von p_{aH} einer beliebigen Lösung aus dem bezüglichen Potential E.

Weil in dieser angegebenen Methode von den Potentialwerten in Salzsäure und von dem p_{aH}-Wert der VEIBELschen Lösung nicht Gebrauch gemacht worden ist, war es von Interesse, mit Hilfe des so erhaltenen Wertes von E_0 das p_{aH} der VEIBELschen Lösung zu bestimmen. Aus dem bei 18° C für E_0 der Kalomelelektrode erhaltenen Wert 334·9 (Tabelle 8) und aus dem Wert 454·7, der für das Potential der Kalomelelektrode gegen die Wasserstoffelektrode in der VEIBEL-

schen Lösung gemessen wurde, berechnet sich für p_{aH} der letzgenannten Lösung 2·076. Der Wert stimmt am besten mit dem von KOLTHOFF und BOSCH nach den Messungen von SCATCHARD vorgestellten Wert (S. 266). Auch aus den bei 25° C gemessenen in der Tabelle 9 angegebenen Werten bekommt man als Mittelwert 2·076.

Die Bestimmung der Potentiale in den Lösungen mit größeren Salzkonzentrationen ist zuverlässiger als in den verdünntesten Salzlösungen. Auf Grund obiger Übereinstimmung darf deshalb geschlossen werden, daß die in den konzentrierteren Lösungen aus den Potentialwerten von uns berechneten Aktivitätskoeffizienten richtig sind, inwieweit die Wegeliminierung der Flüssigkeitspotentiale es zuläßt.

Das Wasserstoffpotential einer 0·1 norm. Essigsäurelösung, die an KCl 0·1 norm. ist, erwies sich als leicht und zuverlässig meßbar. Diese Lösung kann deshalb vorteilhaft als Bezugslösung in den p_H-Messungen angewendet werden. Auch in anderen Hinsichten ist sie zur Bezugslösung geeignet: Die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist nach verschiedenen Methoden bestimmt worden in guter Übereinstimmung der erhaltenen Werte miteinander. Zudem ist die Dissoziationskonstante zwischen 15° C und 25° C nur wenig von der Temperatur abhängig. Das Flüssigkeitspotential bei der genannten Essigsäurelösung ist im allgemeinen kleiner als z. B. bei der VEIBELschen Lösung, weil die Wasserstoffionenkonzentration in ihr kleiner ist.

In der an Essigsäure und an KCl 0·1 norm. Lösung ergibt sich nach den bei 25° C ausgeführten Messungen für p_{aH}: 2·862 (Tabelle 3). Mit $K_A = 2{\cdot}63 \cdot 10^{-5}$ [1]) berechnet sich für p_{cH}: 2·793. Nach diesen Werten ist p_{fH} der Lösung gleich 0·069. Dieser Wert liegt innerhalb der Grenzen der aus den oben angegebenen für die VEIBELsche Lösung ermittelten p_{aH}-Werte sich ergebenden (0·061 bis 0·078).

Die obigen bei 25° C ermittelten Werte von p_{aH} und p_{cH} dürfen auch bei 18° C angewendet werden wegen der geringen Abgängigkeit der Dissoziationskonstante der Essigsäure von der Temperatur bei 18° bis 25° C.

Auch eine verdünntere Essigsäurelösung kann vorteilhaft als Bezugslösung angewendet werden. Die Wasserstoffionenkonzentration und damit das Flüssigkeitspotential gegen neutrale und alkalische Lösungen ist dann noch kleiner als bei der 0·1 norm. Essigsäure. In

---

[1]) KILPI und MERETOJA, loc. cit.

0·01 norm. Essigsäurelösung berechnet sich für p_{cH}: 3·302 (mit $K_A = 2·63 \cdot 10^{-5}$), während die Potentialmessungen für p_{aH} den Wert 3·373 ergaben (Tabelle 2). Aus diesen ergibt sich 0·071 für p_{fH} in Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert 0·069.

Wenn man mit dem Mittelwert 0·070 für p_{fH} rechnet, werden die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für p_{aH} in den 0·1 norm. *KCl*-Lösungen erhalten, welche Lösungen in bezug auf Essigsäure 0·1, 0·05 bzw. 0·01 norm. sind.

Tabelle 1.

c_e	0·1	0·05	0·01
p_{cH}	2·793	2·946	3·302
p_{aH}	2·863	3·016	3·372

Der mögliche Fehler in den obigen Werten kann nur annähernd geschätzt werden. Wenn p_{K_A} innerhalb $\pm 0·007$ richtig bestimmt worden ist[1]), ist der durch diese Unsicherheit verursachte mögliche Fehler in p_{cH} gleich $\pm 0·0035$. Wenn das Potential in der Lösung kleinster Ionenstärke mit einer Genauigkeit von $\pm 0·2$ mV bestimmt worden ist, berechnet sich für den Fehler in p_{aH}: $\pm 0·2/58 = \pm 0·0035$, wenn das in der 0·1 norm. *KCl*-Lösung gemessene Potential bis 0·1 mV richtig ist.

Das Wegeliminieren der Flüssigkeitspotentiale.

Die Werte der Aktivitätskoeffizienten sind von der Ausrechnung der Flüssigkeitspotentiale und von den dabei angewendeten Leitfähigkeitswerten abhängig. Es sei deshalb näher über das Wegeliminieren der Flüssigkeitspotentiale berichtet. Dies geschah mit Hilfe der HENDERSONschen Formel in der in bezug auf binäre Elektrolyte geltenden Form[2]):

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F \log e} \cdot \frac{\sum_2 uc - \sum_2 vc - \left(\sum_1 uc - \sum_1 vc\right)}{\sum_2 uc + \sum_2 vc - \left(\sum_1 uc + \sum_1 vc\right)} \log \frac{\sum_2 uc + \sum_2 vc}{\sum_1 uc + \sum_1 vc}, \quad (5)$$

wobei c die Äquivalentkonzentration eines Ions, u und v die Äquivalentleitfähigkeiten eines Kations und Anions bedeuten. Die Indices 1 und 2 beziehen sich auf die beiden sich berührenden Lösungen.

Die in der Rechnung angewendeten Leitfähigkeitswerte und Überführungszahlen wurden entnommen aus „Critical Tables" bzw.

---

[1]) KILPI und MERETOJA, loc. cit. (S. 376). [2]) HENDERSON, Z. physik. Chem. **59** (1907) 118; **63** (1908) 325. BJERRUM, Z. Elektrochem. **17** (1911) 58.

bei den konzentriertesten Lösungen, aus den Tabellen von Kohlrausch und Holborn[1]). Für u und v in (5) wurden die Ionenbeweglichkeiten bei der betreffenden totalen Ionenkonzentration verwendet.

Weil die Werte der konzentrierten Lösungen ungenauer sind, wurde als Zwischenflüssigkeit in den Ketten statt einer gesättigten eine 0·1 norm. KCl-Lösung angewendet. Die Summe der Flüssigkeitspotentiale ist dann bei verdünnten an die Zwischenflüssigkeit grenzenden Flüssigkeiten größer als beim Anwenden von einer gesättigten Lösung als Zwischenflüssigkeit. Aber die einzelnen Potentiale lassen sich mit einer größeren Genauigkeit berechnen beim Wegeliminieren derselben.

Mit der 0·1 norm. KCl-Lösung als der zweiten berührenden Lösung ergibt sich nach (5) mit Anwendung der Werte der genannten Tabellen:

$$E - E_{0\cdot 1 \text{ norm. } KCl} = \frac{RT}{F \log e} \cdot \frac{-0\cdot 113 - (\sum uc - \sum vc)}{11\cdot 179 - (\sum uc + \sum vc)} \log \frac{11\cdot 18}{\sum uc + \sum vc}. \quad (5')$$

Zur Herstellung der Flüssigkeitsverbindung in der Kette wurden mit 0·1 norm. KCl-Lösung gefüllte und mit Wattepfropfen verstopfte H-Röhrchen angewendet. Die Messungen wurden vergleichweise auch mit einer solchen Herstellung der Flüssigkeitsberührung ausgeführt, daß ein Kapillarrohr von dem einen Elektrodenteil der Kette zu der Lösung des anderen Teiles eintauchte[2]). Dies konnte bewerkstelligt werden beim Arbeiten mit der mit einem Kapillarrohr versehenen Michaelis-Elektrode, weil das Herausfließen der Flüssigkeit aus diesem Elektrodengefäß durch den Luftdruck gehindert wird. Bei dieser Herstellung der Berührungsfläche erhielt sich das Potential eine längere Zeit konstant. Die mit der H-Brücke erhaltenen Potentiale stimmten in allen untersuchten Lösungen innerhalb 0·1 mV mit den mit dieser Flüssigkeitsberührung erhaltenen überein.

Dagegen weichen die mit einer Agar-Agar-KCl-Brücke erhaltenen Potentialwerte von den mit den obigen Flüssigkeitsverbindungen erhaltenen Werten ab. Wie aus den Tabellen 8, 9, 10 und 12 ersichtlich, ist diese Abweichung in komplizierter Weise von der Zusammensetzung der sich berührenden Flüssigkeiten abhängig. Deshalb wurden zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nur die Potentialwerte angewendet, die mit einer 0·1 norm. KCl-Lösung in Wasser als Zwischenflüssigkeit erhalten worden sind.

---

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Aufl. 1916. [2]) Vgl.: Harned, J. physic. Chem. **30** (1926) 433.

Die Aktivitätskoeffizienten in Beziehung zum Elektrolytgehalt der Lösung.

Die zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten nötigen p_{aH}-Werte der *KCl*-, *NaCl*- und NH_4Cl-Lösungen wurden aus den gemessenen Potentialwerten der Essigsäurelösungen gerechnet. Bei *LiCl* ist das Bestimmen von p_{aH} schwieriger wegen der Schwierigkeit der Herstellung von vollkommen neutralem *LiCl*. Insbesondere das geschmolzene und auch das aus Wasserlösung auskristallisierte Salz ist wegen der Hydrolyse basisch. Deshalb wurde p_{fH} der *LiCl*-haltigen Essigsäurelösungen aus den p_{aH}- und p_{cH}-Werten des maximalen Potentialsprunges der Titrierkurve gerechnet, wobei p_{cH} sich ergibt nach[1]):

$$\left.\begin{aligned} [cH^+]_m &= \sqrt{K_A c \frac{1-1/\sigma}{(1+1/\sigma)^3}} \\ 1/\sigma &= K_A/[cH^+]. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Aber das Potential und demnach p_{aH} an dem maximalen Potentialsprung kann aus der Titrierkurve nur angenähert bestimmt werden. Deshalb sind die in den *LiCl*-Lösungen erhaltenen Werte der Aktivitätskoeffizienten ungenauer als die in den anderen Lösungen bestimmten. Die in dieser Weise ermittelten Werte haben jedoch keinen systematischen Fehler.

Mit Hilfe des Wertes von p_{fH} berechnet sich $p_{fA/fu} = -\log f_A/f_u$ aus der Gleichung:

$$K_{O,A} = K_A \frac{f_H f_A}{f_u}. \tag{7}$$

Für $K_{O,A}$ wurde in diesen Rechnungen $1{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ angenommen.

Die von uns erhaltenen Werte der Aktivitätskoeffizienten sind in den Tabellen 2 bis 6 angegeben worden. Die Fig. 1 bis 3 ergeben die Beziehung derselben zu der Ionenstärke der Lösung.

Wie aus der die *KCl*-Lösungen betreffenden Fig. 1 ersichtlich, stimmen die von uns bei 18° und 25° C erhaltenen Werte der Aktivitätskoeffizienten innerhalb Versuchsfehler miteinander überein. Dieses war wenigstens in den verdünnteren Lösungen nach der Debye-Hückelschen Theorie zu erwarten. Denn die p_f-Werte bei 25° C sollen nach der Theorie zu den Werten bei 18° C in dem Verhältnis von 0·504 : 0·499 stehen, welcher Unterschied innerhalb der Versuchsfehler der Messungen liegt.

---

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) **242**.

Tabelle 2. KCl-haltige 0·01 norm. Essigsäurelösungen bei 18° C. $E_0 = 334·9$ (Tabelle 8).

c_{KCl}	$\sqrt{\mu}$	E	$K_A \cdot 10^5$ [1]	p_{cH}	p_{aH}	p_{f_H}	p_{f_H} (ber.)	p_{f_A/f_u}	p_{f_A/f_u} (ber.)
0·001	0·0378	530·2	1·91	3·368	3·382	0·014	0·017	0·024	0·018
0·0125	0·1136	530·1	2·17	3·342	3·381	0·039	0·042	0·054	0·049
0·0250	0·159	530·1	2·30	3·330	3·381	0·051	0·053	0·068	0·064
0·0500	0·224	529·6	2·48	3·314	3·373	0·059	0·063	0·092	0·083
0·100	0·316	529·6	2·63	3·302	3·373	0·071	0·076	0·106	0·104
0·250	0·500	529·2	2·82	3·287	3·365	0·078	0·081	0·129	0·132
0·500	0·707	528·7	2·88	3·280	3·355	0·075	0·070	0·141	0·146
1·000	1·000	527·7	2·62	3·302	3·340	0·038	0·029	0·137	0·140
2·000	1·414	526·2	1·87	3·374	3·314	— 0·060	— 0·069	0·088	0·095
3·000	1·732	524·0	1·20	3·468	3·276	— 0·192	— 0·172	0·028	0·035

Tabelle 3. KCl-haltige 0·1 norm. Essigsäurelösungen bei 25° C. $E_0 = 334·1$ (Tabelle 9).

c_{KCl}	$\sqrt{\mu}$	E	$K_A \cdot 10^5$ [1]	p_{cH}	p_{aH}	p_{f_H}	p_{f_H} (ber.)	p_{f_A/f_u}	p_{f_A/f_u} (ber.)
0·004	0·0736	504·4	2·03	2·849	2·881	0·032	0·031	0·033	0·034
0·010	0·107	504·1	2·14	2·838	2·876	0·038	0·041	0·049	0·046
0·100	0·319	503·3	2·63	2·793	2·862	0·069	0·077	0·108	0·106
0·500	0·708	502·4	2·88	2·774	2·847	0·073	0·070	0·143	0·147
1·000	1·008	501·7	2·60	2·796	2·835	0·039	0·029	0·133	0·141
2·000	1·418	500·0	1·87	2·867	2·806	— 0·061	— 0·069	0·090	0·096
3·000	1,732	498·1	1·20	2·963	2·774	— 0·189	— 0·171	0·025	0·037

Tabelle 4. $NaCl$-haltige 0·01 norm. Essigsäurelösungen bei 18° C. $E_0 = 334·9$.

c_{NaCl}	$\sqrt{\mu}$	E	$K_A \cdot 10^5$ [1]	p_{cH}	p_{aH}	p_{f_H}	p_{f_H} (ber.)	p_{f_A/f_u}	p_{f_A/f_u} (ber.)
0·0125	0·112	530·1	2·17	3·342	3·381	0·039	0·045	0·054	0·049
0·0250	0·159	530·3	2·30	3·330	3·383	0·053	0·058	0·066	0·065
0·0500	0.224	529·7	2·48	3·314	3·374	0·060	0·073	0·091	0·086
0·100	0·316	529·8	2·67	3·297	3·375	0·078	0·087	0·105	0·110
0·250	0·500	529·5	2·90	3·280	3·369	0·089	0·095	0·130	0·144
0·500	0·707	528·4	2·96	3·276	3·351	0·075	0·081	0·153	0·168
1·000	1·000	526·6	2·81	3·287	3·320	0·033	0·023	0·173	0·182
2·000	1·414	522·4	2·05	3·354	3·247	— 0·113	— 0·119	0·182	0·174
3·000	1·732	517·9	1·31	3·449	3·170	— 0·279	— 0·270	0·153	0·151
4·000	2·000	514·7	0·83	3·547	3·114	— 0·433	— 0·427	0·110	0·121

Die p_{cH}- und p_{aH}-Werte sind unabhängig voneinander erhalten worden. Deshalb gilt die zu beobachtende Annäherung derselben aneinander bzw. die Annäherung von p_{f_H} dem Wert Null bei kleinen

[1] Nach Kilpi und Meretoja, loc. cit.

Tabelle 5. $LiCl$-haltige etwa 0·01 norm. Essigsäurelösungen bei 18° C. $E_0 = 334{\cdot}9$.

c_e	$\sqrt{\mu}$	E	$K_A \cdot 10^5$ [1]	p_{cH}	p_{aH}	p_{f_H}	p_{f_H} (ber.)	p_{f_A/f_u}	p_{f_A/f_u} (ber.)
$0{\cdot}0_2982$	0·224	532	2·49	3·354	3·411	0·057	0·063	0·096	0·094
$0{\cdot}0_2983$	0·315	531	2·78	3·333	3·397	0·064	0·073	0·138	0·127
$0{\cdot}0_2966$	0·309	532	2·77	3·338	3·408	0·070	0·073	0·130	0·130
$0{\cdot}0_2965$	0·486	530	3·19	3·312	3·378	0·066	0·072	0·195	0·190
$0{\cdot}0_2962$	0·694	529	3·50	3·294	3·362	0·068	0·047	0·233	0·253
$0{\cdot}0_2957$	0·979	522	3·40	3·302	3·247	— 0·055	— 0·022	0·344	0·334
$0{\cdot}0_2938$	1·370	518	2·98	3·331	3·166	— 0·165	— 0·173	0·396	0·443
$0{\cdot}0_2921$	1·662	509	2·65	3·353	3·010	— 0·343	— 0·325	0·523	0·528

Tabelle 6. NH_4Cl-haltige 0·01 norm. Essigsäurelösungen bei 18° C. $E_0 = 334{\cdot}9$.

c_{NH_4Cl}	$\sqrt{\mu}$	E	$K_A \cdot 10^5$ [1]	p_{cH}	p_{aH}	p_{f_H}	p_{f_H} (ber.)	p_{f_A/f_u}	p_{f_A/f_u} (ber.)
0·0125	0·112	530·1	2·17	3·342	3·382	0·040	0·046	0·053	0·050
0·0250	0·159	529·6	2·35	3·325	3·373	0·048	0·060	0·080	0·068
0·0500	0·224	529·3	2·55	3·308	3·366	0·058	0·075	0·105	0·090
0·100	0·316	529·3	2·79	3·289	3·366	0·077	0·090	0·126	0·117
0·250	0·500	528·8	3·19	3·260	3·357	0·097	0·104	0·164	0·161
0·500	0·707	527·7	3·39	3·248	3·348	0·100	0·097	0·187	0·195
1·000	1·000	525·9	3·36	3·249	3·309	0·060	0·058	0·223	0·230
2·000	1·414	522·1	2·90	3·281	3·242	— 0·039	— 0·049	0·258	0·258
3·000	1·732	518·0	2·24	3·335	3·171	— 0·164	— 0·165	0·271	0·267
4·000	2·000	514·2	1·63	3·400	3·104	— 0·296	— 0·287	0·265	0·270

Konzentrationen als eine Bestätigung der Richtigkeit der gemessenen Werte.

In den Fig. 1 und 2 sind auch die von Bjerrum und Unmack[2]) und von Larsson und Adell[3]) in KCl- und $NaCl$-Lösungen bestimmten Werte gezeichnet worden. Die Werte von Bjerrum und Unmack sind durch die gestrichelten Kurven dargestellt worden, welche Kurven nach den von den Autoren aufgestellten Interpolationsgleichungen gezeichnet worden sind. Bei KCl stimmen die von uns erhaltenen Werte mit den früher ermittelten bei allen Konzentrationen gut überein. Bei $NaCl$ ist die Übereinstimmung schlechter. Dieses dürfte hauptsächlich auf die Unsicherheit bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale beruhen, weil die Flüssigkeitspotentiale bei den $NaCl$-Lösungen größer sind und deshalb eine größere Rolle spielen als bei den KCl-Lösungen.

---

[1]) Nach Kilpi und Meretoja, loc. cit. [2]) Bjerrum und Unmack, loc. cit.
[3]) Larsson und Adell, loc. cit.

Die ermittelten p_f-Werte lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration mit der DEBYE-HÜCKELschen Gleichung

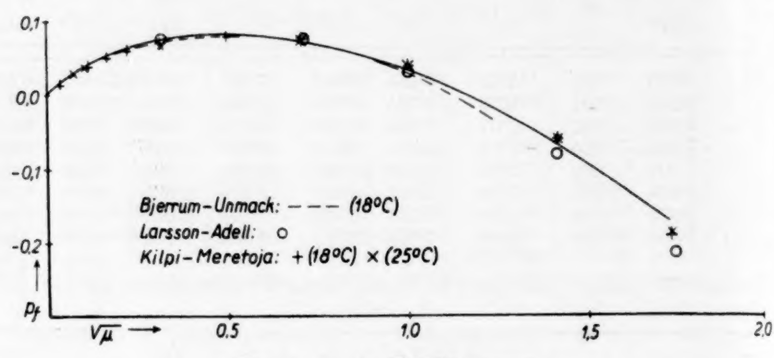


Fig. 1. p_{f_H} in KCl-Lösungen.

darstellen, welche Gleichung für einwertige Ionen in der Wasserlösung bei 18° C lautet:

$$- \log f = p_f = \frac{0{\cdot}5 \sqrt{\mu}}{1 + \alpha \sqrt{\mu}} - B\mu . \tag{8}$$

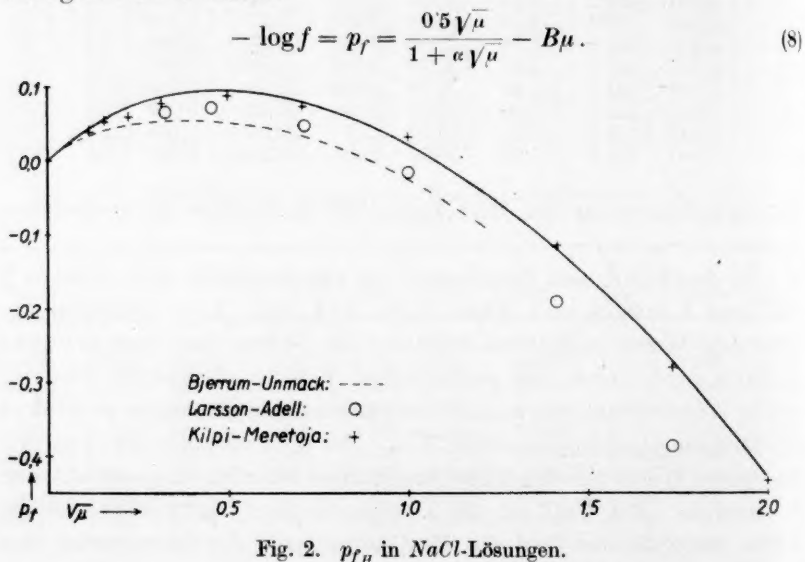


Fig. 2. p_{f_H} in $NaCl$-Lösungen.

Die Koeffizienten α und B, von denen α nach der Theorie zu dem in Zentimeter ausgedrückten Ionendiameter in der Beziehung (bei 18° C):

$$\alpha = 0{\cdot}327 \cdot 10^8 a \tag{9}$$

steht, wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet.

In der Ableitung der obigen Gleichung ist der Aktivitätskoeffizient auf Molfraktion bezogen, während die von uns bestimmten Aktivitätskoeffizienten auf die in Molen pro Liter Lösung ausgedrückte Konzentration bezogen sind. Wir rechneten jedoch mit der obigen Gleichung ohne Anwendung des Reduktionstermes[1]):

$$\log\left[(1 + 0{\cdot}036\ \mathrm{m})c/m\right],$$

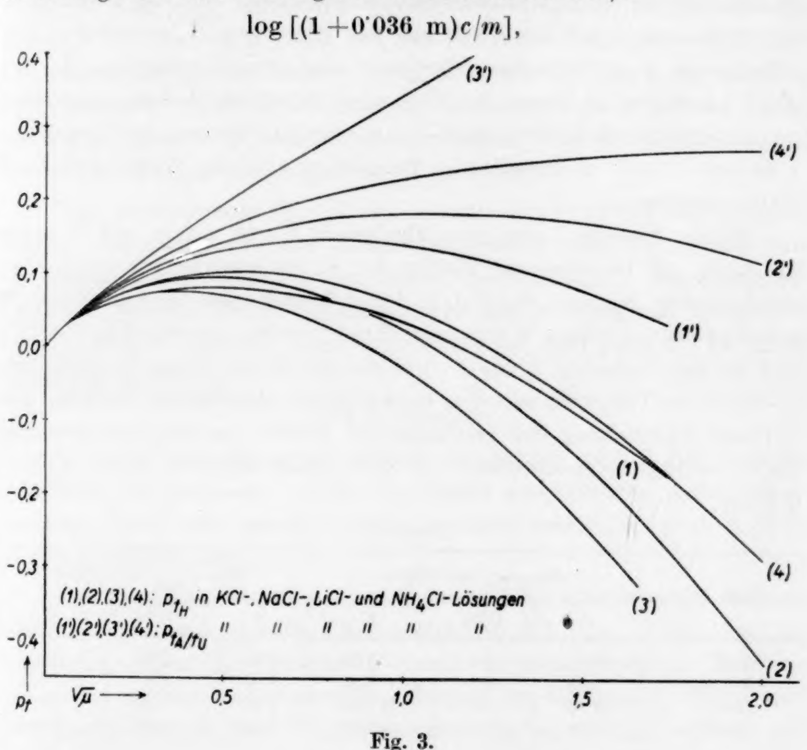


Fig. 3.

weil die ermittelten p_f-Werte jedenfalls zu ungenau sind zu einem exakten Vergleich mit der Theorie. Es wurde deshalb hauptsächlich beabsichtigt, leicht anwendbare Interpolationsgleichungen herzuleiten für die Berechnung der Ionenaktivitätskoeffizienten in den bezüglichen Lösungen. Weil die Konzentrationen gewöhnlich in Molen pro Liter Lösung ausgedrückt werden, war es zur praktischen Anwendung der Interpolationsgleichungen geeigneter, die Konstanten direkt auf die in Molen pro Liter Lösung ausgedrückte Konzentration zu beziehen.

[1]) Vgl.: Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 434.

In den hier untersuchten Salzlösungen hat die Reduktion der Konzentration auf Molfraktion einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die sich ergebenden Werte der Koeffizienten. Weil

$$\lg [(1 + 0\text{·}036 \text{ m}) c/m]$$

in den untersuchten Alkalichloridlösungen linear mit der Konzentration zunimmt, wird hierdurch nur der Wert von B beeinflußt. Für α bekommt man denselben Wert mit und ohne Reduktion. In den *NaCl*-Lösungen, in denen die Rechnung in beiden Weisen ausgeführt wurde, ergaben sich für α und B mit der Ausführung der Reduktion 1·69 bzw. 0·155, während ohne Reduktion sich die Werte 1·68 bzw. 0·164 ergaben.

In der Tabelle 7 sind die erhaltenen Werte von α und B sowie die nach (9) berechneten Werte der Ionendurchmesser angegeben worden. Die Kurven der Fig. 1, 2 und 3 sind nach der Gleichung (8) mit Anwendung dieser Werte gezeichnet worden. In den Fig. 1 und 2 und in den Tabellen 2 bis 6 sind die in dieser Weise berechneten p_f-Werte im Vergleich mit den beobachteten dargestellt worden. Die mittlere Abweichung der beobachteten Werte von der theoretischen Kurve beträgt in p_f-Einheiten $\pm 0\text{·}009$, außer bei *LiCl*, wo er $\pm 0\text{·}018$ beträgt.

Tabelle 7.

Elektrolyt	Aus p_{f_H} berechnet			Aus p_{f_A/f_u} berechnet		
	α	$10^8 a$	B	α	$10^8 a$	B
KCl	2·60	8·0	0·110	1·30	4·0	0·077
NaCl	1·68	5·1	0·164	1·23	3·8	0·042
LiCl	2·30	7·0	0·180	0·80	2·45	— 0·062
NH_4Cl	1·68	5·1	0·129	1·055	3·2	0·013

Die aus α sich ergebenden Werte des Ionendurchmessers sind von dem bezüglichen Elektrolyt der Lösung abhängig. Beim Acetatanion ist der erhaltene Ionendurchmesser am größten in den *KCl*-Lösungen und vermindert sich in der Reihenfolge:

$$KCl > NaCl > NH_4Cl > LiCl.$$

Auch beim Wasserstoffion scheint der Ionendurchmesser die Neigung zu haben in derselben Richtung sich zu verkleinern. Doch weicht der in *LiCl*-haltigen Lösungen ermittelte Wert von dieser Reihenfolge ab.

Auch B ist von dem bezüglichen Salz der Lösung abhängig. Beim Wasserstoffion ist er in den *KCl*-Lösungen am kleinsten und nimmt in der Reihenfolge $KCl < NH_4Cl < NaCl < LiCl$ zu, während er

beim Acetatanion in den KCl-Lösungen am größten ist und in der Reihenfolge: $KCl < NaCl < NH_4Cl < LiCl$ abnimmt. Die, ausgenommen bei $NH_4Cl - NaCl$, umgekehrte Beziehung von B zum Elektrolyt der Lösung beim Acetatanion im Vergleich mit der Beziehung beim Wasserstoffion beruht wahrscheinlich darauf, daß in bezug auf Acetatanion B aus p_{f_A/f_u} berechnet worden ist. Man bekommt deshalb $B = B_A - B_u$, indem B_A sich auf das Anion und B_u sich auf die undissoziierte Essigsäure bezieht. Obgleich sowohl B_A als B_u von den KCl-Lösungen nach $LiCl$-Lösungen zunehmen, nimmt B in dieser Richtung ab, wenn B_u stärker zunimmt als B_A. In den $LiCl$-Lösungen wurde für B sogar ein negativer Wert erhalten.

Weil nach diesem $B_u < 0$ ist, nimmt die Aktivität der undissoziierten Essigsäure mit der Elektrolytkonzentration zu, welches mit der aussalzenden Wirkung der Salze übereinstimmt. Nach den erhaltenen Werten nimmt die Aussalzwirkung in bezug auf Essigsäure von KCl nach $LiCl$ zu, wenn man annimmt, daß auch B_A in dieser Richtung zunimmt.

Die Messungen.

In bezug auf die angewendeten Präparate sei auf den vorigen Abschnitt hingewiesen. Nach den dabei ausgeführten potentiometrischen Titrationen waren die Salze neutral, außer $LiCl$ (vgl. S. 271), welches basisch war.

Zur Bereitung der zu untersuchenden Lösungen wurden Vorratsessigsäurelösungen von der Konzentration 0·2 bzw. 0·02 norm. angewendet, deren Konzentration durch potentiometrische Titration bestimmt worden war. Gewogene Mengen des bezüglichen Salzes und gemessene Mengen der Vorratsessigsäurelösung wurden auf 100 cm³ verdünnt.

Die Messungen bei 18° C wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Temperatur verblieb während der ganzen Zeit der Arbeit nahe an 18° C. Die Temperatur bei jeder Messung wird in den Tabellen angegeben. In den Rechnungen wurden immer die auf die bezügliche Temperatur reduzierten Konstanten angewendet.

Bei 25° C wurde mit Anwendung von einem Wasserthermostaten gearbeitet, wobei die Temperatur innerhalb $\pm 0{\cdot}05°$ konstant verblieb. Die Einstellung des Potentials war dabei langsamer und unsicherer als wenn bei Zimmertemperatur ohne Anwendung von einem Thermostaten gearbeitet wurde. Das Überschichten der Wasser-

oberfläche im Thermostaten mit einer die Verdunstung hemmenden, dünnen Paraffinschicht hatte einen günstigen Einfluß. Das Potential stellte sich dann schneller ein und die verschiedenen Messungen ergaben besser miteinander übereinstimmende Werte.

Um das Verhalten verschiedener Flüssigkeitsverbindungen in der Kette im Vergleich zueinander (vgl. S. 270) zu untersuchen, wurde das Potential mit den verschiedenen Flüssigkeitsverbindungen nacheinander gemessen. Die zuerst untersuchte Flüssigkeitsverbindung wurde nach der Ausführung der anderen Messungen von neuem hergestellt, um zu konstatieren, ob das Potential der Wasserstoffelektrode während der Ausführung der verschiedenen Messungen unverändert verblieben war. Die im Anfang und am Ende der Meßreihe erhaltenen Potentiale stimmten immer innerhalb $\pm 0{\cdot}05$ mV miteinander überein.

Als Wasserstoffelektrode diente die früher beschriebene, in den Titrationen angewendete Elektrode. Die mit ihr und mit der Michaelis-Elektrode erhaltenen Werte stimmten bis 0·1 mV miteinander überein, wie durch vergleichende Messungen bei Zimmertemperatur konstatiert wurde. Beim Arbeiten mit den verdünntesten Lösungen soll der Hahn der Michaelis-Elektrode geöffnet sein. Die mit geschlossenem Hahn zu erhaltenden Potentialwerte sind unzuverlässig und schwankend.

In den Tabellen sind die Bezeichnungen:

c = die Konzentration in Molen pro Liter Lösung;

μ = Ionenstärke;

E_W = das Potential (in Millivolt) der 0·1 norm. Kalomelelektrode gegen die bezügliche Wasserstoffelektrode mit einer 0·1 norm. wässerigen KCl-Lösung als Zwischenflüssigkeit in der Kette;

E_{A-A} = das Potential mit einer Brücke von 0·1 norm. KCl in 3%iger Agar-Agar.

B = Barometerstand in Millimeter Hg;

$\Delta E_{Fl.}$ = Korrektion für Flüssigkeitspotential;

$E_{korr.}$ = das für Flüssigkeitspotential korrigierte und auf 760 mm Druck des Wasserstoffes reduzierte Potential;

E_0 = das Potential der 0·1 norm. Kalomelelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode mit der Wasserstoffionenaktivität gleich Eins.

Tabelle 8. *KCl*-haltige 0·01 norm. Essigsäurelösungen bei 18° C.

$\sqrt{\mu}$	E_{A-A}	E_W	B	$\Delta E_{Fl.}$	$E_{korr.}$	E_0	T °C
0·0378	531·4	531·9	774	−2·0	530·2	334·9[1])	17·8
0·114	530·5	530·7	774	−1·1	530·1	—	18·0
0·159	530·4	530·4	774	−0·8	530·1	—	18·0
0·224	529·9	529·6	774	−0·5	529·6	—	18·1
0·316	529·7	529·4	748	−0·2	529·6	—	17·8
0·500	529·1	528·6	748	+0·2	529·2	—	18·1
0·707	528·4	527·7	748	+0·6	528·7	—	18·2
1·000	526·9	526·2	748	+1·1	527·7	—	18·0
1·414	524·2	523·5	748	+2·2	526·2	—	18·1
1·732	521·6	520·9	748	+2·6	524·0	—	18·1
0·09 norm. *KCl*+0·01 norm. *HCl*	457·4	459·0	750	−4·8	454·7	334·9[2])	18·0

Tabelle 9. *KCl*-haltige 0·1 norm. Essigsäurelösungen bei 25±0·05° C.

$\sqrt{\mu}$	E_{A-A}	E_W	B	$\Delta E_{Fl.}$	$E_{korr.}$	T °C
0·0736	504·3	506·9	760	−3·1	504·2	333·9[1])
0·0736	—	507·4	764	−3·1	504·6	334·3[1])
0·107	504·6	506·2	760	−2·5	504·1	—
0·319	503·9	503·9	760	−1·0	503·3	—
0·708	502·1	501·7	758	+0·3	502·4	—
1·008	500·8	500·3	758	+1·0	501·7	—
1·418	498·0	497·4	758	+2·2	500·0	—
1·732	495·3	494·8	747	+2·7	498·1	—
0·09 norm. *KCl*+0·01 norm. *HCl*		461·1	756	−4·8	456·8	334·1[2])

Tabelle 10. *NaCl*-haltige 0·01 norm. Essigsäurelösungen bei 18° C.

$\sqrt{\mu}$	E_{A-A}	E_W	B	$\Delta E_{Fl.}$	$E_{korr.}$	T °C
0·112	530·4	529·6	755	+0·2	530·1	17·9
0·159	529·9	528·8	755	1·2	530·3	17·8
0·224	529·0	527·0	755	2·3	529·7	18·2
0·316	528·0	525·0	755	4·4	529·8	18·0
0·500	525·4	521·6	755	7·6	529·5	18·2
0·707	521·5	517·0	755	11·0	528·4	18·0
1·000	515·9	511·3	751	14·9	526·6	18·2
1·414	508·8	503·1	751	18·9	522·4	18·2
1·732	502·7	496·3	751	21·2	517·9	18·3
2·000	497·4	490·8	751	23·5	514·7	18·2

[1]) Berechnet aus dem Wert $E_{korr.}$ dieser Lösung (vgl. S. 267). [2]) Berechnet aus $E_{korr.}$ der VEIBELschen Lösung mit Anwendung des Wertes 2·075 für p_{aH} der VEIBELschen Lösung.

Tabelle 11. Die Potentiale in den *LiCl*-haltigen etwa 0·01 norm. Essigsäurelösungen an der Stelle des maximalen Potentialsprunges der Titrierkurve[1]).

c_e	$\sqrt{\mu}$	E_m	$\Delta E_{Fl.}$	$E_{korr.}$	T °C
$0·0_2982$	0·224	528	+4·1	532	18·5
$0·0_2983$	0·315	524	6·7	531	18·8
$0·0_2966$	0·309	525	6·9	532	18·0
$0·0_2965$	0·486	518	12·0	530	18·0
$0·0_2962$	0·694	512	16·8	529	18·5
$0·0_2957$	0·979	498	23·8	522	18·5
$0·0_2938$	1·370	488	30·0	518	18·5
$0·0_2921$	1·662	475	33·5	509	18·2

Tabelle 12. NH_4Cl-haltige 0·01 norm. Essigsäurelösungen bei 18° C.

$\sqrt{\mu}$	E_{A-A}	E_W	B	$\Delta E_{Fl.}$	$E_{korr.}$	T °C
0·112	530·7	530·7	747	−1·1	530·1	18·0
0·158	530·1	529·9	747	−0·8	529·6	18·0
0·224	529·6	529·4	747	−0·5	529·3	18·0
0·316	529·3	529·0	747	−0·2	529·3	18·2
0·500	528·3	527·8	747	+0·6	528·8	18·1
0·707	526·8	526·2	747	+1·0	527·7	18·0
1·000	524·3	523·7	747	+1·7	525·9	18·0
1·414	519·6	519·0	747	+2·6	522·1	18·1
1·732	515·4	514·8	747	+2·7	518·0	18·2
2·000	511·3	510·8	747	+2·9	514·2	18·2

[1]) Nach den Messungen von Kilpi und Meretoja (loc. cit.).

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die maßgebenden Vorgänge bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an aktiven Palladium- und Platinelektroden[1]).

Von

L. Kandler, C. A. Knorr und **C. Schwitzer.**

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 8. 37.)

Bei der kathodischen Abscheidung des Wasserstoffes sowohl aus sauren, wie auch aus alkalischen Lösungen erhält man an aktiven Elektroden aus Platin und Palladium Stromspannungskurven, deren Verlauf sehr stark davon abhängt, ob in das Versuchsgefäß H_2, N_2 oder kein Gas eingeleitet wird. Die Resultate zeigen übereinstimmend, daß die Diffusion des molekularen Wasserstoffes in der Elektrolytlösung der langsamste und maßgebende Vorgang ist.

Schon früher war im Zusammenhang mit Versuchen über die elektrolytische Wasserstoffabscheidung an *Pd*-Elektroden von Knorr und Schwartz[2]) beobachtet worden, daß sowohl die Geschwindigkeit

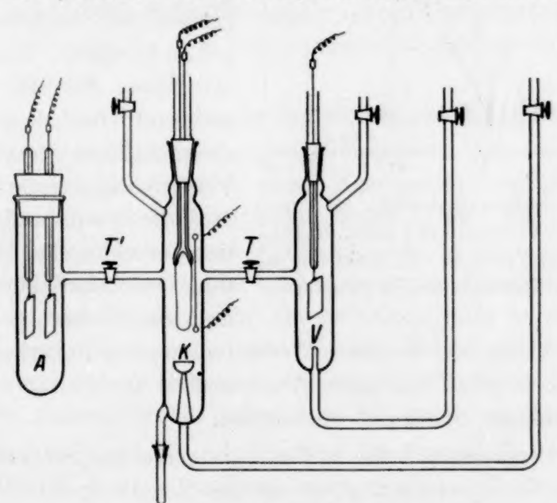


Fig. 1. Versuchsgefäß.

[1]) Über einen Teil der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche wurde bereits im Juni 1936 bei dem Reichstreffen der deutschen Chemiker berichtet. Kandler, L. und Knorr, C. A., Z. angew. Ch. **49** (1936) 544. Z. Elektrochem. **42** (1936) 669. [2]) Knorr, C. A. und Schwartz, E., Z. Elektrochem. **40** (1934) 38. Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 161.

der Aufnahme von Wasserstoff durch in 2 norm. Schwefelsäure eingetauchte ungesättigte *Pd*-Drähte, wie auch der an den mit Wasserstoff gesättigten Drähten bestimmte Verlauf der Stromspannungskurven davon abhängt, mit welcher Geschwindigkeit die Drähte bzw. die Elektrode mit molekularem Wasserstoff bespült werden. Um zu reproduzierbaren Werten zu kommen, war seinerzeit bei den Überspannungsmessungen dafür gesorgt worden, daß sich die Geschwindigkeit des durch die Versuchslösung geleiteten Gasstromes während der Dauer der Messungen möglichst wenig änderte.

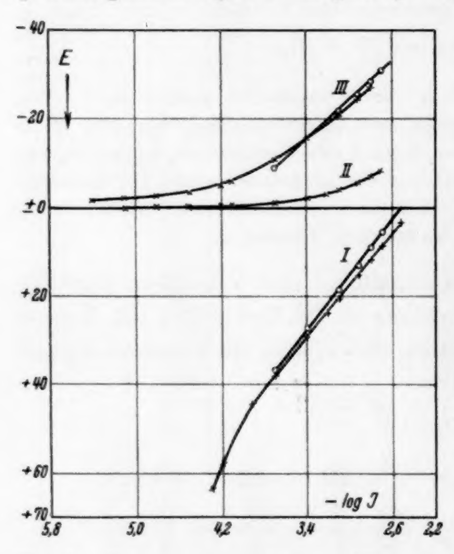


Fig. 2. Stromspannungskurven (*E* gegen − log *J*) an *Pt*-Elektrode in 2 norm. H_2SO_4. I. Elektrode im N_2-Strom. II. Elektrode im H_2-Strom. III. Elektrode ohne Gasbespülung.

Inzwischen haben wir die erwähnten Versuche von Knorr und Schwartz mit einer etwas abgeänderten Anordnung (siehe Fig. 1), bei welcher Versuchs- und Vergleichselektrode im gleichen Elektrolyten, aber in getrennten Gefäßen untergebracht waren, weitergeführt. Mit dieser Anordnung konnte während der Messungen bei gleichmäßiger Bespülung der Vergleichselektrode mit Wasserstoff die Geschwindigkeit des in das Versuchsgefäß einströmenden Gases beliebig verändert und der Gasstrom auch vollständig unterbrochen werden. Außerdem war es natürlich möglich, in das Versuchsgefäß statt des Wasserstoffes auch andere Gase, wie z. B. molekularen Stickstoff einzuleiten.

Hierbei ergaben sich die in Fig. 2 dargestellten Stromspannungskurven[1]), welche je nachdem, ob in das Versuchsgefäß N_2, H_2 oder kein Gas eingeleitet wurde, einen gänzlich verschiedenen Verlauf (I, II und III) zeigen.

---

[1]) Die dieser und den folgenden Figuren zugrunde liegenden Meßwerte werden in der Dissertation von C. Schwitzer (Technische Hochschule München 1937) ausführlich mitgeteilt.

Versuchsanordnung.

Das in Fig. 1 dargestellte Gefäß bestand aus drei durch Glasrohre miteinander verbundenen Teilen. Die Glasrohre konnten durch die Hähne T und T' abgesperrt werden. In dem mittleren Teil K des Gefäßes befand sich die Versuchselektrode, in dem rechts angeordneten V ein platiniertes *Pt*-Blech als Vergleichswasserstoffelektrode und in dem links gezeichneten A ein als Anode benutztes großes platiniertes *Pt*-Blech.

Die beiden Gefäße K und V waren mit Gaseinlaßdüsen versehen. Auf diejenige im Versuchsgefäß K war mittelst eines Schliffes eine Schott'sche Glasfritte (91 G 2) aufgesetzt, durch welche der Gasstrom sehr vollständig zerteilt wurde. Die Elektroden waren an Stromzuleitungen aus Kupfer angeschweißt und in Normalschliffe aus Glas eingeschmolzen, so daß die Elektrolytlösung nur mit Glas bzw. Edelmetallen in Berührung kam. Bei den *Pd*-Drähten waren zwischen dem Palladium und dem Kupfer durch Verschweißen kurze *Pt*-Drahtstücke angebracht und diese mit dem Glas verschmolzen. Durch einen mittelst Schliffes angebrachten Ansatzstutzen konnte die Elektrolytlösung aus dem Versuchsgefäß abgelassen bzw. in dieses eingesaugt werden.

Mit dieser Anordnung wurde nun bei verschiedenen Stromstärken während der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff an der Versuchselektrode K mittelst eines Kompensationsapparates von Hartmann und Braun bei geöffnetem Hahn T die Potentialdifferenz zwischen K und V fortlaufend bestimmt. Als Nullinstrument diente zur Grobeinstellung das schon früher benutzte Zeigergalvanometer von Siemens und Halske. Für die Feineinstellung wurde das von Hartmann und Braun unter dem Namen Miravi gelieferte Zeigerinstrument mit Spiegelablesung verwendet. Mit dieser Einrichtung konnten die Potentialwerte auf etwa 0·5% genau abgelesen werden.

Die Elektrolyse erfolgte zwischen der Anode A und der Versuchskathode K durch den geschlossenen Hahn T' hindurch. Als Stromquelle für den Elektrolysierstrom wurde eine 60 Volt Batterie mit einer Kapazität von 135 A/Stunden benutzt. Die Stromdichte wurde durch vorgeschaltete Widerstände im allgemeinen während einer Versuchsreihe in den Grenzen von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ A/cm² verändert und mit Hilfe von Nadir-Instrumenten, die wir zuvor geeicht hatten, jeweils auf etwa 1% genau abgelesen.

Da die Potentialmessungen an der stromdurchflossenen Elektrode ausgeführt wurden, wäre es an sich möglich, daß die auf diese Weise erhaltenen Meßresultate durch den Potentialabfall in der Flüssigkeit zwischen *K* und *V* merklich mitbestimmt worden sind. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, wurde bei einem der Hauptversuche (siehe später, Fig. 4) außer der Elektrode *V* (Fig. 1) noch eine zweite reversible Vergleichswasserstoffelektrode verwendet, deren Elektrolytlösung durch eine Lugginsche Kapillare hindurch mit der Lösung im Versuchsgefäß kommunizierte. Diese Kapillare war durch den mit dem Versuchsdraht *K* verschmolzenen Schliff hindurchgeführt und mit dem Ende an einer Stelle der Oberfläche des Drahtes dicht anliegend befestigt. Da, wie später (S. 292) ausgeführt ist, die Messungen mit beiden Elektroden, zumal bei den höheren Stromdichten, nahezu übereinstimmende Werte geliefert haben, bei Verwendung der Lugginschen Kapillare aber der Einfluß eines in der Flüssigkeit selbst bestehenden Potentialabfalles wesentlich vermindert sein müßte, ist anzunehmen, daß diese Fehlerquelle bei den vorliegenden Messungen keine Rolle spielt[1]). Es wurde daher bei den übrigen Versuchen nur noch gegen die eine bequemer zu handhabende Elektrode *V* gemessen.

Die bei den Versuchen verwendeten Gase (Wasserstoff und Stickstoff) wurden zum Zwecke der Reinigung zunächst durch je drei mit neutraler Permanganatlösung und je eine mit Silbernitratlösung beschickte Waschflasche und weiterhin über reduzierte, in einem Porzellanrohr auf etwa 500° erhitzte Kupferspiralen und schließlich noch durch ein mit Palladiumasbest gefülltes Röhrchen geleitet. Der Wasserstoff strömte außerdem noch durch je ein mit Silberspänen und ein mit Ätzkali gefülltes Rohr.

Alle Verbindungen wurden mit Glasschliffen hergestellt, so daß die Gase nach der Reinigung nicht mehr mit Gummi in Berührung kamen. Die Glasapparatur wurde vor Beginn der Messungen jeweils mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt und mit zweifach destilliertem Wasser ausgespült. Als Elektrolyt wurde zunächst 2 norm. Schwefelsäure verwendet. Diese wurde aus Schwefelsäure 1·84 zur Analyse von de Haën durch Verdünnen mit zweifach destilliertem Wasser hergestellt.

---

[1]) Da (siehe später) der Neigungsfaktor der experimentell bestimmten Kurven fast genau den theoretischen Wert hat, ist anzunehmen, daß auch ein Potentialabfall in der adsorbierten Flüssigkeitsschicht nicht in Betracht kommt.

Als Versuchselektrode kam bei den ersten Versuchen ein von Heraeus als physikalisch rein gelieferter blanker *Pt*-Draht von 0·02 cm Durchmesser und 13·5 cm Länge, später unter anderen der gleiche Draht nach Platinierung sowie ein zunächst glatter und später palladinierter *Pd*-Draht von 0·02 cm Durchmesser und 11 cm Länge zur Verwendung. Vor Beginn jeder Meßreihe wurde der Meßdraht im Versuchsgefäß selbst mit Hilfe einer in dieses Gefäß eingeschmolzenen Gegenelektrode aus *Pt* durch anodische Polarisation aktiviert. Die Stromdichte bei der Aktivierung betrug etwa 0·1 A/cm².

Während man glatte *Pd*-Drähte in reiner verdünnter Schwefelsäure unter den angegebenen Bedingungen meist bereits in etwa 30 Minuten vollständig aktivieren kann, benötigt man zur Erzielung des gleichen Effektes bei *Pt*-Drähten mehrere Tage.

Versuchsergebnisse und Folgerungen.

Nach genügender Aktivierung wurden an dem *Pt*-Draht die Stromspannungskurven aufgenommen. Hierbei wurde 1. in das Versuchsgefäß ein möglichst kräftiger Strom molekularen Stickstoffes eingeleitet, 2. wurde die Elektrode während der Messung so kräftig als möglich mit Wasserstoff bespült und 3. wurde schließlich in den zuvor mit Wasserstoff gesättigten Elektrolyten im Versuchsgefäß kein Gas eingeleitet. Hierbei ergaben sich, wie schon erwähnt, die in Fig. 2 dargestellten Stromspannungskurven. Die durch ○ gekennzeichneten Kurven wurden an dem glatten *Pt*-Draht, die mit × bezeichneten an dem gleichen Draht nach Platinierung erhalten. In der Figur sind auf die Ordinate die Spannungsdifferenzen E, und zwar die negativen Werte nach oben, auf der Abszisse die negativen Werte der Logarithmen der Stromstärken J aufgetragen.

Einen Verlauf der Kurven, wie in Fig. 2, III erhält man, wenn in das Versuchsgefäß während der Elektrolyse kein Gas eingeleitet und auch jede Erschütterung des Gefäßes vermieden wird. Durch die geringsten Erschütterungen, durch das Eindringen einer Wasserstoffblase, oder durch bereits sichtbare Bläschenbildung bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung wird das (negative) Potential der Versuchselektrode sofort wesentlich vermindert. Läßt man nun in das Versuchsgefäß bei konstanter Stromstärke zunächst ganz langsam und dann mit zunehmender Geschwindigkeit Wasserstoff einströmen, so erniedrigt sich das Potential anfangs beträchtlich, jedoch in dauernd abnehmendem Maße und wenn eine bestimmte

Grenze der Strömungsgeschwindigkeit erreicht ist, wird das Potential durch weitere Verstärkung des Gasstromes nicht mehr wesentlich beeinflußt. Man erhält auf diese Weise bei möglichst kräftiger Bespülung der Elektrode mit molekularem Wasserstoff gut reproduzierbare Stromspannungskurven, wie sie beispielsweise in Fig. 2, II wiedergegeben sind.

Wird schließlich die Elektrode während der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung hinreichend kräftig mit molekularem Stickstoff bespült, so ergeben sich wieder gut reproduzierbare Stromspannungskurven, wie sie in Fig. 2, I aufgezeichnet sind.

Die einzelnen Meßpunkte der Kurven I und II dürften jeweils dem stationären Zustand entsprechen. Dieser wurde als erreicht angesehen, wenn bei konstanter Stromstärke innerhalb von 5 bis 10 Minuten keine bemerkbare Potentialänderung mehr eintrat. Die Messung erfolgte stets sowohl bei schrittweise aufsteigenden, wie auch bei absteigenden Stromdichten. Die Abweichungen zwischen diesen Werten betrugen niemals mehr als 1 bis 2%. Auch bei den durch die Kurven III dargestellten Messungen wurde Konstanz der Meßpunkte innerhalb des angegebenen Zeitraumes abgewartet. Wie sich aus den später folgenden Ausführungen ergibt, war in diesen Fällen jedoch damit ein wahrer stationärer Zustand offenbar noch nicht erreicht.

Weder die beobachtete (aus dem Verlauf der Kurven in Fig. 2 ersichtliche) Abhängigkeit der Stromspannungswerte von der Art und Stärke der Gasbespülung, noch die gefundene Neigung dieser Kurven läßt sich mit der in anderen Fällen bewährten Annahme von Erdey-Gruz und Volmer[1]) u. a., daß die Entladung der hydratisierten H^+-Ionen der bestimmende Vorgang ist, vereinbaren.

Dagegen kommt auf Grund des Kurvenverlaufes als maßgebender Vorgang zunächst sowohl eine Diffusion, wie auch nach Tafel[2]) u. a. die Reaktion $2H \rightleftarrows H_2$ in Betracht.

Eine Diffusion hatte sich bereits bei früheren rein kinetischen Versuchen von Knorr[3]) sowie von Knorr und Rosenfeld[4]) als

[1]) Erdey-Gruz, T. und Volmer, M., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203. [2]) Tafel, J., Z. physik. Chem. **50** (1905) 641. [3]) Knorr, C. A., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 143. [4]) Die Versuche mit Rosenfeld über die Aktivierung von *Pd*-Drähten durch anodische Polarisation, sowie über die Entladung wasserstoffhaltiger *Pd*-Drähte in H_2O_2-Lösungen wurden bereits im Jahre 1931 ausgeführt, damals aber nicht veröffentlicht.

bestimmend erwiesen. Damals waren wasserstoffhaltige *Pd*-Drähte mit sauren Kaliumbichromatlösungen sowie mit Wasserstoffsuperoxydlösungen verschiedener Konzentration zur Reaktion gebracht und entladen worden.

Die bei den Messungen mit Wasserstoffsuperoxydlösungen erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 enthalten. Die Versuche wurden an einem *Pd*-Draht von 0·0015 cm Durchmesser und 0·72 cm Länge, der also ein Volumen von $1{\cdot}27 \cdot 10^{-6}$ cm³ und eine scheinbare Oberfläche von $3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ cm² hatte, ausgeführt. In Spalte 1 der Tabelle 1 ist die Konzentration der Hydroperoxydlösungen c in Molen/Liter, in Spalte 2 die zur vollständigen Entladung des Drahtes erforderliche Zeit Δt in Sekunden und in Spalte 3 das Produkt aus Konzentration und Entladungszeit ($c \cdot \Delta t$) aufgeführt.

Tabelle 1. Entladung eines wasserstoffhaltigen *Pd*-Drahtes von 0·0015 cm und 0·72 cm Länge in Hydroperoxydlösungen von der Konzentration c. Entladungszeit Δt berechnet nach der Gleichung: $\Delta t = \Delta S \cdot \delta / q \cdot D \cdot c$. Volumen des Drahtes $1{\cdot}72 \cdot 10^{-6}$ cm³; $\Delta S = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-3}/22400$ Mole; $\delta = 1 \cdot 10^{-3}$ cm; $q = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ cm²; $D = 1/86400$ cm²/sec.

1	2	3	4
Konzentration c der Lösung an H_2O_2 in Mol/Liter	Entladungszeit Δt in Sekunden beobachtet	$c \cdot \Delta t$	Entladungszeit Δt in Sekunden berechnet
0·42	4·5	1·89	3·4
0·042	40	1·68	34
0·0084	210	1·76	172
0·00168	900	1·51	858

Die Werte in Spalte 3 zeigen, daß bei den damaligen Versuchen die Entladungszeit der Konzentration der Hydroperoxydlösungen proportional ist, wie man dies in Übereinstimmung mit den früheren Bichromatversuchen auch erwarten kann, wenn sich die Aktivität und Größe der Drahtoberfläche für die gesamte Dauer der Versuche nicht ändert.

Nun war aber hier zwischen jedem einzelnen Entladungsversuch die Drahtoberfläche durch anodische Polarisation vollständig neu aktiviert[1]) und dabei sicherlich in sehr verschiedenem Maße aufgerauht und vergrößert worden. Als maßgebender Vorgang konnte daher nicht eine in der Drahtoberfläche ablaufende von der Größe

[1]) Knorr, C. A. und Rosenfeld, B., loc. cit. Das seinerzeit durch eingehende Versuche ausprobierte Verfahren der Aktivierung wurde von uns inzwischen wiederholt mit Nutzen angewendet.

der wahren Oberfläche abhängige chemische Reaktion angenommen werden, sondern nur eine Diffusion[1]), und zwar hier die Diffusion der Hydroperoxydmoleküle in der Lösung, deren Geschwindigkeit vom Diffusionsquerschnitt und damit von der bei allen Versuchen gleichen Größe der scheinbaren Oberfläche abhängen muß.

Dementsprechend ließ sich auch die Größenordnung der für die Entladung erforderlichen Zeit Δt auf Grund des 1. FICKschen Gesetzes nach $\Delta t = \frac{\Delta S \cdot \delta}{q \cdot D \cdot c}$ aus den Konzentrationswerten c in Spalte 1 von Tabelle 1, dem Diffusionsquerschnitt $q = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ cm², der Diffusionsstrecke $\delta = 1 \cdot 10^{-3}$ cm [2]), einem Diffusionskoeffizienten $D = 1/86400$ cm²/Sekunde[3]) und dem Gesamtumsatz $\Delta S = \frac{1{\cdot}27 \cdot 10^{-3}}{22400}$ Mole sehr angenähert richtig berechnen, wie dies die Werte in Spalte 4 von Tabelle 1 zeigen. Der Gesamtumsatz ΔS errechnet sich unter der Annahme, daß der Draht insgesamt das 1000fache seines Volumens an molekularem Wasserstoff aufnimmt und die diesem Volumen äquivalente Menge an Hydroperoxyd verbraucht wird.

Bei den vorliegenden Überspannungsmessungen ergeben sich nun ganz entsprechende Verhältnisse. Wie die Kurven in Fig. 2 zeigen, stimmen die an der platinierten und an der glatten Elektrode erhaltenen Werte (× ○) nahezu vollständig überein. Auch hier kann also, worauf uns Herr Prof. C. WAGNER neuerdings hinwies, nicht eine chemische Reaktion wie etwa $2H \rightleftarrows H_2$, sondern nur ein Diffusionsvorgang maßgebend sein. Da nun bei den verwendeten Elektrolytlösungen entweder die Konzentration der H_3O^+-Ionen (2 norm. H_2SO_4) oder die der OH^--Ionen (norm. KOH) sehr groß war, kommt als langsamster und maßgebender Vorgang offenbar nicht, wie bei den entsprechenden Versuchen von A. EUCKEN[4]), die Diffusion dieser Ionen, sondern wohl nur die Diffusion des molekularen Wasserstoffes in der Lösung[5]) in Betracht.

---

[1]) NERNST, W., Z. physik. Chem. **47** (1904) 52. BRUNNER, E., Z. physik. Chem. **47** (1904) 56. [2]) Der Wert $\delta = 1 \cdot 10^{-3}$ cm ist unter Berücksichtigung der von BRUNNER ermittelten Größenordnung lediglich geschätzt. Eine gewisse Rührwirkung ist wegen der dauernden Gasentwicklung bei der Zersetzung des H_2O_2 an Pd anzunehmen. [3]) STERN, K. G., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 547. [4]) EUCKEN, A., Z. physik. Chem. **59** (1907) 72. [5]) Die gleiche Annahme wird bereits von K. BENNEWITZ (Diss., Berlin 1909; Z. physik. Chem. **72** (1910) 202) gemacht. Auch hat er bereits die im folgenden mit (6) bezeichnete Gleichung abgeleitet. Seine Meßwerte zeigen jedoch, daß der von ihm angenommene Fall seinerzeit nicht bzw. nur zum Teil realisiert wurde.

Dieser Vorstellung entsprechend nehmen wir an, daß sich (Fig. 3) das Gebiet räumlich variabler H_2-Konzentration von der zwischen der Metallphase I und der Flüssigkeitsphase II befindlichen Grenzschicht a bis zu einer δ cm von a entfernten in der Flüssigkeit verlaufenden Grenzschicht b erstreckt.

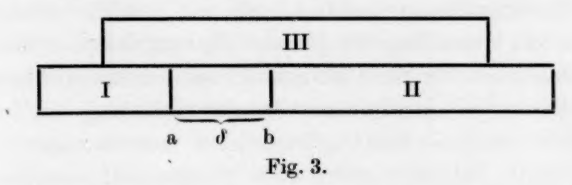


Fig. 3.

Die Konzentration an molekularem Wasserstoff im Elektrolyten in den der arbeitenden Elektrode nahen Grenzschichten a und b werden mit ${}_{\mathrm{II_a}}C_{H_2}$ und ${}_{\mathrm{II_b}}C_{H_2}$ und in der im Verteilungsgleichgewicht mit der Gasphase III stehenden Umgebung der Vergleichselektrode mit ${}_{\mathrm{II_0}}C_{H_2}$ bezeichnet. Ferner bezeichnen wir den Diffusionskoeffizienten bzw. den Diffusionsquerschnitt mit D bzw. q, die Faradaysche Konstante mit F und schließlich die Stromstärken bzw. Potentialdifferenzen allgemein mit J bzw. E und speziell, wenn in das Versuchsgefäß während der Messung Stickstoff, Wasserstoff oder kein Gas eingeleitet wird, mit J_{N_2} bzw. E_{N_2}, mit J_{H_2} bzw. E_{H_2} und mit $J_{\mathrm{o.\,G.}}$ bzw. $E_{\mathrm{o.\,G.}}$.

Da die Diffusion des molekularen Wasserstoffes als langsamster Vorgang angenommen wird und dagegen alle übrigen Prozesse, welche sich bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung abspielen, sehr rasch ablaufen sollen, ist die Potentialdifferenz zwischen Versuchs- und Vergleichselektrode während des Stromflusses bei Zimmertemperatur durch die folgende allgemeine Gleichung gegeben:

$$-E = 0{\cdot}029 \log \frac{{}_{\mathrm{II_a}}C_{H_2}}{{}_{\mathrm{II_0}}C_{H_2}}. \tag{1}$$

Auf Grund des Faradayschen Gesetzes sowie des 1. Fickschen Gesetzes sind im stationären Zustand die in der Sekunde transportierten Mole molekularen Wasserstoffes:

$$\frac{J}{2 \cdot F} = \frac{D \cdot q}{\delta} \left({}_{\mathrm{II_a}}C_{H_2} - {}_{\mathrm{II_b}}C_{H_2}\right). \tag{2}$$

Auflösung von (2) nach ${}_{\mathrm{II_a}}C_{H_2}$ und Einsetzen in (1) ergibt dann:

$$-E = 0{\cdot}029 \log \frac{{}_{\mathrm{II_b}}C_{H_2} + \dfrac{J \cdot \delta}{2 \cdot F \cdot D \cdot q}}{{}_{\mathrm{II_0}}C_{H_2}}. \tag{3}$$

Wie ersichtlich bedeutet das zweite Glied im Zähler unter dem Logarithmus die Konzentrationsüberhöhung von ${}_{II_a}C_{H_2}$ gegenüber ${}_{II_b}C_{H_2}$, durch welche im stationären Zustand die Abdiffusion des elektrolytisch entstehenden molekularen Wasserstoffes bewirkt wird[1].

Gleichung (3) läßt sich ohne weiteres in folgender Weise auf die genannten Spezialfälle anwenden:

Falls in das Versuchsgefäß N_2 oder H_2 eingeleitet wird, reduziert sich δ im stationären Zustand auf einen bestimmten bei hinreichender Geschwindigkeit des Gasstromes von der Rührung nur wenig abhängigen Wert, welcher mit δ_0 bezeichnet werden soll.

Im N_2-Strom wird der molekulare Wasserstoff aus dem Inneren der Lösung bis zu der in Fig. 3 mit b bezeichneten Grenze praktisch vollständig abgeführt. Es wird daher ${}_{II_b}CH_2 = 0$. Indem man zur Abkürzung noch die unter einmal gegebenen Versuchsbedingungen konstante Größe

$$\frac{2 \cdot D \cdot q \cdot {}_{II_0}C_{H_2}}{\delta_0} = A \tag{4}$$

setzt, ergibt sich:

$$-E_{N_2} = 0{\cdot}029 \cdot \log \frac{J_{N_2}}{A \cdot F}. \tag{5}$$

Bei Bespülung der Elektrode mit H_2 ist entsprechend ${}_{II_b}C_{H_2} = {}_{II_0}C_{H_2}$ zu setzen. Es wird daher:

$$-E_{H_2} = 0{\cdot}029 \cdot \log \frac{J_{H_2} + A \cdot F}{A \cdot F}. \tag{6}$$

Ohne Gaseinleitung sind die Verhältnisse vergleichsweise etwas komplizierter. Der wahre stationäre Zustand wird unter diesen Umständen nicht erreicht. Jedoch gelangt man auch hier, wie schon erwähnt, nach relativ kurzer Wartezeit zu Potentialwerten, die innerhalb von 5 bis 10 Minuten konstant bleiben. Dementsprechend zeigt es sich, daß auch in diesem Falle, ebenso wie in den übrigen, die unter der Annahme des stationären Zustandes abgeleiteten Gleichungen (1) und (3) praktisch anwendbar sind. Für die Diffusionsstrecke $\delta\,(\delta > \delta_0)$ ergeben sich hier, wie zu erwarten, etwas mit der Stromdichte veränderliche Werte, welche nicht unabhängig bestimmbar sind, sondern aus dem Verlauf der Kurven selbst entnommen werden müssen. Da die Elektrolytlösung vor Beginn der Versuche stets mit molekularem Wasserstoff gesättigt wurde, ist wieder ${}_{II_b}C_{H_2} = {}_{II_0}C_{H_2}$ zu setzen. Man erhält dann aus den Gleichungen (3) und (4):

$$-E_{\text{o.G.}} = 0{\cdot}029 \cdot \log \frac{A \cdot F + (\delta/\delta_0) \cdot J}{A \cdot F}. \tag{7}$$

---

[1]) Diese gegenüber unserer eigenen etwas abgekürzte Formelentwicklung wurde uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. C. Wagner mitgeteilt.

Die in den Gleichungen (4) bis (7) vorkommende Größe A bezeichnet in Molen die in der Sekunde an die Elektrode zurückdiffundierende Wasserstoffmenge, falls die Diffusionsstrecke, wie dies bei Bespülung der Elektrode mit N_2 oder H_2 der Fall ist δ_0 cm beträgt. Die Größe A wurde bereits von KNORR und SCHWARTZ[1]) als Maß für die Geschwindigkeit der Rückreaktion verwendet. Diese Rückreaktion bzw. Rückdiffusion[2]) spielt praktisch keine Rolle, wenn der entstehende Wasserstoff im Stickstoffstrom sofort abgeführt wird. In diesem Falle muß dann nach Gleichung (5) die Potentialdifferenz zwischen Versuchs- und Vergleichselektrode E_{N_2} dem Logarithmus der Stromdichte proportional sein. Die sich bei Auftragung von E_{N_2} gegen log J ergebende Gerade soll nach Gleichung (5) bei Zimmertemperatur den Neigungsfaktor $b = \frac{d E_{N_2}}{d \log J} = 0{\cdot}029$ Volt haben. Gefunden wurden bei mehr als 10 Meßreihen für den b-Faktor Werte von $0{\cdot}029 \pm 0{\cdot}001$ Volt. Gleichung (5) stimmt formal mit der TAFELschen Gleichung überein, ergibt sich jedoch hier auf Grund anderer Voraussetzung.

Über die Ursache der stets beobachteten Umbiegung der Stickstoffkurven bei sehr kleinen Stromdichten (Fig. 2, I) können wir noch keine entgültige Angabe machen. Vielleicht ist die Erscheinung durch Sauerstoffreste bedingt, die dem Stickstoff in Spuren beigemengt sind.

Im Wasserstoffstrom wird der Elektrode dagegen nicht nur durch den Stromfluß, sondern auch noch durch Rückdiffusion Wasserstoff zugeführt. E_{H_2} ist dementsprechend, wie schon von KNORR und SCHWARTZ gezeigt wurde, nach Gleichung (6) der Größe log $(J + A \cdot F)$ und nicht einfach nur log J proportional. Bei Auftragung von E_{H_2} gegen $-\log J$ ergeben sich somit (bei kleinen Stromdichten) stark durchgebogene Kurven (Fig. 2, II), deren beträchtliche Abweichungen im Verlauf von den entsprechenden N_2-Kurven gemäß Gleichung (5) und (6) ausschließlich durch die Geschwindigkeit der Rückdiffusion, d. h. den Wert der Größe $A \cdot F$ bestimmt sind. Für gleiche Potentiale, d. h. für $E_{N_2} = E_{H_2}$ ergibt sich aus den Gleichungen (5) und (6):

$$J_{N_2} = J_{H_2} + A \cdot F \tag{8}$$

und speziell für: $E_{N_2} = E_{H_2} = 0$, wobei auch $J_{H_2} = 0$ ist:

$$J_{N_2} = A \cdot F. \tag{8'}$$

[1]) KNORR, C. A. und SCHWARTZ, E., loc. cit. [2]) Ein Einfluß der Rückreaktion bzw. Rückdiffusion wurde bereits von K. BENNEWITZ (loc. cit.) sowie auch von O. ESSIN (Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 270) angenommen.

Gleichung (8′) bedeutet, daß der Elektrode bei dem Potential $E = 0$ bei Bespülung mit N_2 (d. h. bei Ausschaltung des Rückdiffusionsvorganges) elektrolytisch ebensoviel Wasserstoff zugeführt wird, wie im Wasserstoffstrom allein durch diese Rückdiffusion. Der Schnittpunkt der N_2-Kurve mit der Nullachse des Potentials muß demnach unmittelbar den Zahlenwert für $A \cdot F$ liefern.

Die Gleichungen (8) und (8′) werden durch die in Fig. 4 und 5 dargestellten Versuche experimentell sehr genau bestätigt. Diese Versuche wurden ebenfalls an dem platinierten *Pt*-Draht von 0·2 mm Durchmesser und 13·5 cm Länge ausgeführt. Die in Fig. 4 durch Ringe (○) gekennzeichneten Meßpunkte wurden an dem mit Stickstoff bespülten Draht bei Auftragung von E_{N_2} gegen $-\log \cdot J_{N_2}$ erhalten.

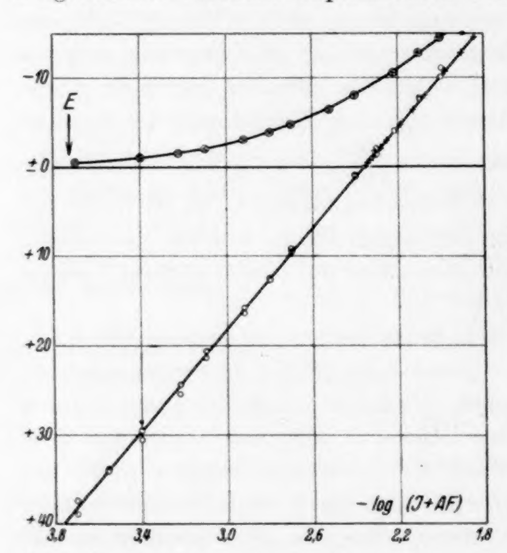


Fig. 4. Stromspannungskurven (E gegen $-\log J$) an *Pt*-Elektrode in 2 norm. H_2SO_4. H_2- und N_2-Kurven (⊗, ○), sowie transformierte H_2-Kurve (×).

In diesem Falle wurde das Potential des Versuchsdrahtes sowohl gegen die Elektrode *V* (Fig. 1), wie auch mittels Luggin scher Kapillare gegen die schon erwähnte zweite Wasserstoffelektrode gemessen. Die jeweils bei bestimmten Stromdichten gegen die beiden Elektroden ermittelten Werte sind zusammen in Fig. 4 (8) eingetragen. Die nahe Übereinstimmung dieser Werte zeigt, daß der durch die Elektrode *V* mitgemessene Potentialabfall in der Flüssigkeit nicht beträchtlich ist.

Die Meßpunkte der Stickstoffkurve liegen im Mittel sehr genau auf einer Geraden.

Die mit ⊗ bezeichnete Kurve wurde am gleichen, jedoch mit Wasserstoff bespülten Draht unmittelbar anschließend erhalten und ist in gleicher Weise aufgetragen. Aus dem Schnittpunkt der Stickstoffgeraden mit der Nullachse in Fig. 4 ergibt sich der

Wert für $\log A \cdot F$ zu $-2{\cdot}36$ und daraus der Wert für $A \cdot F$ selbst zu $4{\cdot}366$ mA.

Trägt man nun die mit diesem $A \cdot F$-Wert gebildeten Werte des Ausdruckes $-\log(J_{H_2} + A \cdot F)$ im gleichen Maßstab, wie vorher diejenigen von $-\log J_{H_2}$ auf der Abszisse gegen E_{H_2} auf der Ordinate auf, so ergeben sich die in Fig. 4 mit $\times$ eingezeichneten Punkte, welche der Forderung von Gleichung (6) entsprechend genau auf der Stickstoffgeraden liegen.

In Fig. 5 sind die gleichen Werte, also E_{H_2} gegen $-\log(J_{H_2} + A \cdot F)$ nochmals in vergrößertem Maßstab gezeichnet. Die Punkte liegen

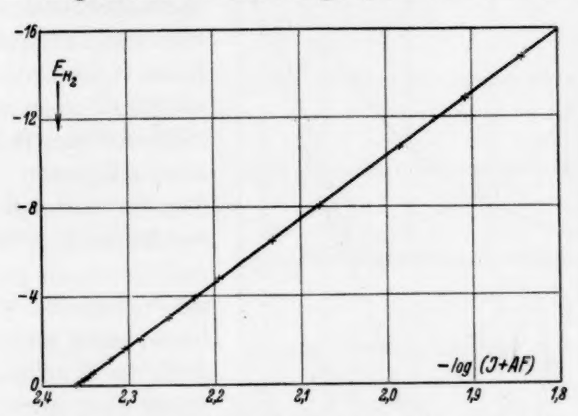


Fig. 5. Transformierte H_2-Kurve aus Fig. 4 vergrößert.

tatsächlich sehr genau auf einer Geraden, deren Neigungsfaktor, in naher Übereinstimmung mit der Forderung von Gleichung (6) den Wert $b = 0{\cdot}0284$ Volt besitzt. Hierdurch wird gezeigt, daß man auf zwei voneinander unabhängigen Wegen, nämlich durch Auswertung der Wasserstoff- und der Stickstoffkurve, d. h. nach Gleichung (5) und nach Gleichung (6) fast genau zu dem gleichen Zahlenwert für die Größe $A \cdot F$ gelangt.

Diese Größe $A \cdot F$, sollte sich bei Anwendung von *Pd* als Elektrodenmaterial nach Knorr und Schwartz auch noch auf einen dritten unabhängigen Wege experimentell bestimmen lassen, nämlich durch Messung der Geschwindigkeit, mit welcher der bei den anschließenden Messungen als Elektrode verwendete *Pd*-Draht im ungesättigten Zustand bei Bespülung mit molekularem Wasserstoff diesen okkludiert.

Der Absolutwert der an dem aus der Lösung ausgetauchten glatten Draht bestimmten Beladungsgeschwindigkeit hatte sich damals allerdings etwa viermal größer ergeben, als man auf Grund der Krümmung der Wasserstoffüberspannungskurve hätte erwarten dürfen.

Wir haben nunmehr die Versuche an einem palladinierten *Pd*-Draht von 0˙02 cm Durchmesser und einer Länge von insgesamt 11 cm (davon 2 cm *Pt*) wiederholt und dabei die Beladungsgeschwindigkeit an dem in die Lösung eingetauchten ungesättigten Draht bestimmt. Die Schwierigkeit, daß man auf diese Weise im allgemeinen nicht zu reproduzierbaren Werten der Beladungsgeschwindigkeiten kommt, konnte dadurch behoben werden, daß wir den Wasserstoff jetzt mit größerer Geschwindigkeit einströmen lassen und außerdem mit Hilfe der SCHOTTschen Glasfritte eine sehr wirksame Bespülung des Drahtes erreichen.

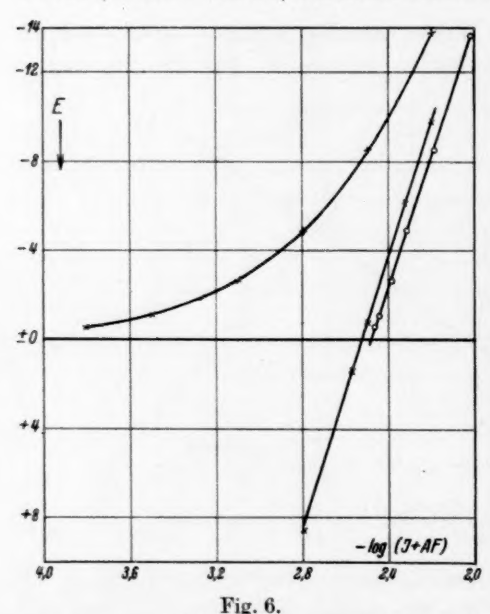


Fig. 6.
Stromspannungskurven (E gegen $-\log J + A \cdot F$) an Pd-Elektrode in 2 norm. H_2SO_4. H_2- und N_2-Kurve (×), sowie transformierte H_2-Kurve (○).

Die Beladung erforderte in einem Falle (als *Pd* I bezeichnet) etwa 135 Minuten, im anderen Fall (*Pd* II) 120 Minuten. Das Volumen des Drahtes betrug bei den schon genannten Abmessungen insgesamt etwa $3˙5 \cdot 10^{-3}$ cm³. Da Palladium bekanntlich etwa das 1000fache seines Volumens an Wasserstoff aufnimmt, mithin in den angegebenen Zeiten etwa 3˙5 cm³ Wasserstoff absorbiert wurden, errechnen sich aus den Beladungsversuchen mit einer Unsicherheit von etwa 10% für $A \cdot F$ die Werte 3˙5 bzw. 3˙8 mA. Nach beendeter Beladung wurde jeweils unmittelbar anschließend die Stromspannungskurve, zunächst bei Bespülung mit Wasserstoff und dann an dem mit Stickstoff bespülten Draht bestimmt. Die Kurven sind in der üblichen Weise in

Fig. 6 und 7 aufgetragen. Die H_2-Kurven sind wieder, wie stets, deutlich durchgebogen, während die N_2-Kurven gerade mit einem Neigungsfaktor von 0˙0304 bzw. 0˙0286, also von fast genau 0˙029 Volt darstellen.

Zu den Meßpunkten der H_2-Kurven wurde wieder jeweils derjenige Wert für $A \cdot F$ ermittelt, für welchem sich bei Auftragung von E gegen $-\log(J + A \cdot F)$ eine Gerade mit dem Neigungsfaktor von $b = 0˙029$ Volt ergibt, d. h. welcher Gleichung (6) genügt. Diese Geraden, welche ebenfalls in die Fig. 6 und 7 als ○ eingezeichnet, außerdem nochmals in vergrößertem Maßstabe in den Fig. 8 und 9 wiedergegeben sind, zeigen, daß der jeweils gewählte Wert für $A \cdot F$ von 3˙28 bzw. 3˙60 mA den Forderungen von Gleichung (6) sehr genau entspricht.

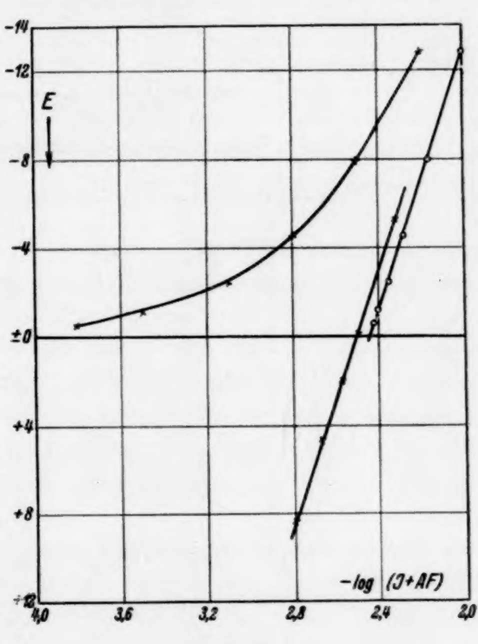


Fig. 7.
Stromspannungskurven (E gegen $-\log J + A \cdot F$) an Pd-Elektrode in 2 norm. H_2SO_4. H_2- und N_2-Kurve (×), sowie transformierte H_2-Kurve (○).

Die Werte für $A \cdot F$ aus den N_2-Kurven konnten mit 2˙99 und 3˙18 mA unmittelbar aus den Fig. 6 und 7 entnommen werden.

Die genannten Werte für $A \cdot F$, die an Pd aus der Beladungszeit, aus dem Schnittpunkt der N_2-Kurve mit der Nullachse des Potentials und aus der Krümmung der H_2-Kurve sowie an Pt entsprechend aus der N_2- und H_2-Kurve entnommen wurden, sind in Tabelle 2 in den Spalten II bis IV aufgeführt. Um die Pt- und Pd-Werte vergleichen zu können, sind in den Spalten VI bis VIII dieselben Werte nochmals auf die Einheit des Diffusionsquerschnittes bezogen aufgeführt. In den Spalten V und IX dieser Tabelle sind schließlich die Werte für $A \cdot F$ aufgeführt, wie sie sich nach Gleichung (4) berechnen. Hierbei wurden eingesetzt:

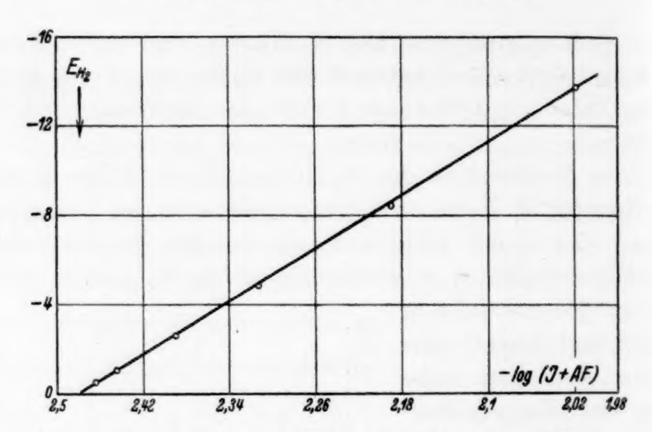


Fig. 8. Transformierte H_2-Kurve aus Fig. 6 (vergrößert).

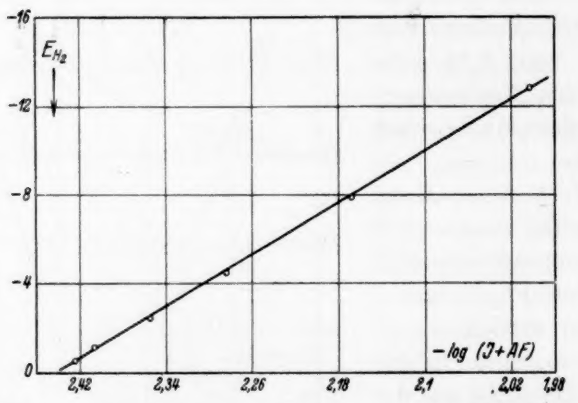


Fig. 9. Transformierte H_2-Kurve aus Fig. 7 (vergrößert).

$D = 4/86400$ cm²/sec[1]); ${}_{H_0}C_{H_2} = 0{\cdot}0004 \cdot 10^{-3}$ Mol/cm³[2]); $q_{Pt} = 0{\cdot}85$ cm² bzw. $q_{Pd} = 0{\cdot}69$ cm²; $\delta = 1 \cdot 10^{-3}$ cm[3]) und $F = 96500$ Coulomb. Es ergeben sich also, wie die Werte in Tabelle 2 zeigen, nach drei verschiedenen Methoden Werte für die Größe $A \cdot F$ (Spalte VI bis VIII), welche sowohl untereinander, wie auch mit dem nach der Diffusionsgleichung (Spalte IX) berechneten Wert befriedigend übereinstimmen.

Während die an Platin aus der N_2- und H_2-Kurve bestimmten $A \cdot F$-Werte (Tabelle 2, Spalte III und IV) einander gleich sind,

[1]) Hüfner, G., Z. physik. Chem. **27** (1898) 227. [2]) Christoff, A., Z. physik. Chem. **55** (1906) 627. [3]) Der Wert für δ ist, wie vorher, genügend genau zu $10 \cdot 1^{-3}$ cm angenommen.

Tabelle 2.

	$A \cdot F$ in mA/Drahtoberfläche				$A \cdot F$ in mA/cm² $q_{Pt} = 0{\cdot}85$ cm² $q_{Pd} = 0{\cdot}69$ cm²			
Elektrode	aus Beladungsgeschw.	aus H_2-Kurve nach Gl. (6)	aus N_2-Kurve nach Gl. (3)	aus Diff.-Koeffiz. nach Gl. (4)	aus Beladungsgeschw.	aus H_2-Kurve	aus N_2-Kurve	aus Diff.-Koeffiz.
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Pt	—	4·37	4·37	3·15	—	5·14	5·14	3·7
Pd_I	3·3	3·28	2·99	2·6	4·8	4·75	4·33	3·7
Pd_{II}	3·8	3·60	3·18	2·6	5·5	5·22	4·61	3·7

nehmen die Palladiumwerte entsprechend der Parallelverschiebung der H_2-Geraden gegenüber den N_2-Geraden in den Fig. 6 und 7, von links nach rechts etwas ab. Es ist dies wohl folgendermaßen zu verstehen.

Eine Aufrauhung und Vermehrung der Aktivtsellen in der Elektrodenoberfläche bedingt, wie die Übereinstimmung der an glatten und platinierten Drähten ermittelten Kurven in Fig. 2 zeigt, keine wesentliche Änderung des Wertes von $A \cdot F$. Eine solche Änderung muß aber eintreten, wenn nicht nur einzelne aktive Zentren, sondern größere zusammenhängende Bezirke der Oberfläche abgedeckt werden, da dann die für die Diffusion wirksame Oberfläche nicht mehr mit derjenigen aus den Dimensionen der Elektrode berechneten übereinstimmt, sondern kleiner ist.

Eine derartige Abnahme des Diffusionsquerschnittes hat anscheinend in gewissem Ausmaße im Verlaufe der Messungen an *Pd* stattgefunden. Es bedingt dies zunächst lediglich eine Parallelverschiebung der N_2- gegenüber der H_2-Geraden. Hingegen bleibt die Neigung dieser Geraden solange unverändert, als die Wasserstoffabscheidung überwiegend nur an den aktiven Bezirken der Elektrode erfolgt. Erst wenn die Vergiftung bzw. Abdeckung der Elektrodenoberfläche sich auf größere zusammenhängende Teile der Gesamtoberfläche erstreckt und der Wasserstoff auch an den vergifteten Stellen in beträchtlichem Maße entwickelt wird, ergibt sich, wie die Versuche von Knorr und Schwartz[1]) über die Abhängigkeit der Stromspannungswerte von der Aktivität der Elektrode zeigen, auch eine Neigungsänderung der H_2- bzw. N_2-Geraden, und zwar in dem Sinne, daß der Neigungsfaktor (*b*) mit fortschreitender Vergiftung zunimmt.

[1]) Knorr, C. A. und Schwartz, E., loc. cit.

Nachdem die bisher beschriebenen Versuche mit Schwefelsäure als Elektrolyt bereits abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von MASING und LAUE[1]), in der unter anderem Messungen über die Änderung der Überspannung mit der Zeit an *Pt*-Elektroden in normaler Kalilauge mitgeteilt werden. Mit Hilfe der zeitunabhängigen Endwerte, welche sich bei größeren konstanten Stromdichten jeweils nach längerer Wartezeit ergeben, erhielten sie bei Auftragung von E gegen $-\log J$ gerade Linien, deren b-Faktor nicht, wie bei unseren Versuchen, den Wert 0·029 Volt, sondern vielmehr in Übereinstimmung mit der Theorie von VOLMER einen solchen von ungefähr 0·11 Volt hatte.

Um zu entscheiden, ob hiernach die Abscheidung des Wasserstoffes an *Pt* aus alkalischen Elektrolyten überhaupt stets in anderer Weise erfolgt, als aus sauren, oder ob sich der VOLMERsche Mechanismus speziell nur dann ergibt, wenn die Stromspannungswerte erst nach längerer Wartezeit abgelesen werden und wenn die Aktivität der Elektroden vielleicht unter diesen Umständen bereits vermindert ist, haben wir ebenfalls Messungen mit normaler Kalilauge als Elektrolyt, die wir in Anlehnung an die genannten Autoren aus Ätzkali purissimum von KAHLBAUM bereitet hatten, ausgeführt.

Als Resultat dieser Versuche ergab sich, daß man in alkalischer Lösung sowohl bei Bespülung der Elektrode mit N_2 und H_2, wie auch ohne Einleiten von Gas in das Versuchsgefäß genau die gleichen Kurven erhalten kann, wie in saurer Lösung, daß also auch hier unter geeigneten Umständen die Diffusion des molekularen Wasserstoffes der langsamste Vorgang ist.

Allerdings waren in alkalischen Lösungen an glatten Elektroden die Überspannungswerte sowie deren zeitliche Änderungen größer. Auch war hier der Einfluß der Rührgeschwindigkeit vermindert und nahm mit der Zeit ab. Man bekommt somit an glatten Elektroden in alkalischer Lösung offenbar rascher einen Übergang zu anderen Abscheidungsformen, als in Säure.

An platinierten und palladinierten Elektroden (benutzt wurde, wie früher, ein *Pt*-Draht von 0·02 cm Durchmesser und 13·5 cm Länge und ein *Pd*-Draht von 0·02 cm Durchmesser und 11 cm Länge) wurden dagegen die Potentialwerte bei gegebener Stromstärke nach kurzer Wartezeit praktisch völlig konstant. So wurde z. B. bei einem Versuch ohne Einleiten von Gas in das Versuchsgefäß bei einer

[1]) MASING, G. und LAUE, G., Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 3.

Stromdichte von ungefähr 1·3 mA/cm² an einem platinierten *Pt*-Draht das Potential 13 Stunden hintereinander verfolgt und dabei eine Änderung von nur etwa 0·2 mV beobachtet. Dementsprechend waren auch die bei zunehmenden und abnehmenden Stromdichten bestimmten Werte stets in sehr naher Übereinstimmung.

In Fig. 10 sind an dem palladinierten *Pd*-Draht in Lauge aufgenommene H_2- und N_2-Kurven wiedergegeben. In den Fig. 11 und 12 sind weiterhin an *Pt* in Lauge bestimmte N_2-Kurven dargestellt. Die bei zunehmenden Stromdichten ermittelten Werte (○) stimmen mit den bei absteigenden Stromdichten erhaltenen (×) sehr nahe

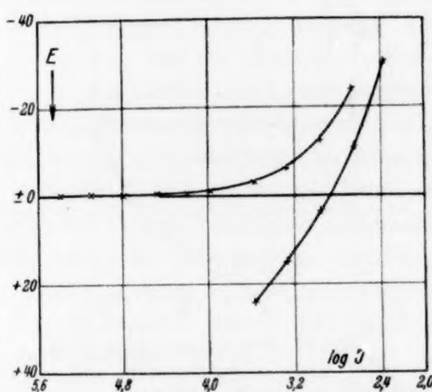


Fig. 10. Stromspannungskurven (E gegen $-\log J$) an *Pd*-Elektrode in norm. *KOH*. H_2- und N_2-Kurve.

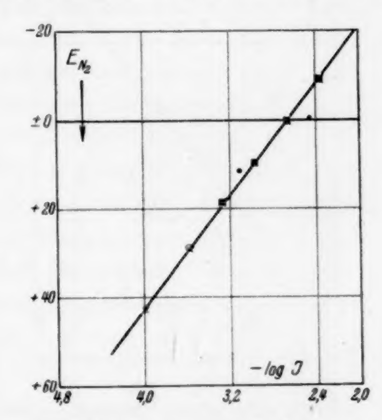


Fig. 11. Stromspannungskurven (E_{N_2} gegen $-\log J$) an *Pt*-Elektrode in norm. *KOH*. N_2-Kurven.

überein. Als b-Faktor der N_2-Kurven an *Pt* ergab sich 29·8 und 31·2 mV. Die N_2-Kurve an *Pd* in Fig. 10 ist vermutlich wegen etwas zu geringer Gasrührung schwach durchgebogen. Die Größenordnung des b-Wertes ist jedoch ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie.

Schließlich stehen auch die Resultate, die man erhält, wenn in das Versuchsgefäß während der Messungen kein Gas eingeleitet wird, mit den hier entwickelten Vorstellungen durchaus im Einklang.

In Fig. 13 sind die bereits in Fig. 1, I gezeichneten mit 2 norm. H_2SO_4 als Elektrolyt aufgenommenen Kurven nochmals in vergrößertem Maßstab dargestellt. Mit × sind die am platinierten, mit ○ die am glatten *Pt*-Draht erhaltenen Meßwerte wiedergegeben.

Um nun die Anwendbarkeit von Gleichung (7) zu prüfen, wurde mit $\delta_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ cm für δ ein mittlerer Wert, nämlich $\delta = 0{\cdot}02$ cm willkürlich angenommen und hiermit, sowie mit den Werten der gemessenen Stromstärken J, und schließlich mit dem aus der N_2-Geraden ermittelten Wert $A \cdot F = 3{\cdot}72$ mA nach Gleichung (7) die E-Werte berechnet. Die auf diese Weise erhaltene Kurve, welche in Fig. 13 ausgezogen dargestellt ist, gibt offenbar den typischen Verlauf der beobachteten Kurven in erster Näherung gut wieder.

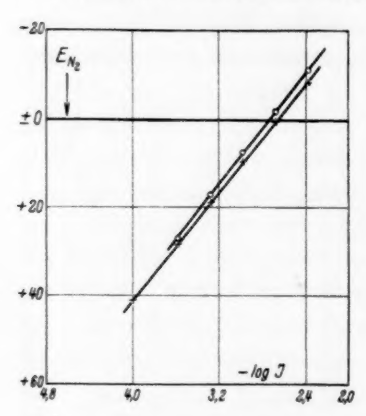


Fig. 12. Stromspannungskurven (E_{N_2} gegen $-\log J$) an Pt-Elektrode in norm. KOH. N_2-Kurven.

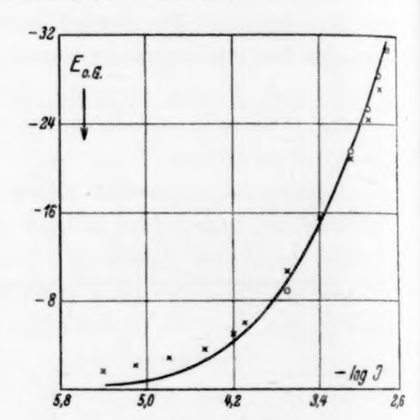


Fig. 13. Stromspannungskurven ($E_{o.G.}$ gegen $-\log J$) an Pt-Elektrode in 2 norm. H_2SO_4. Elektrode ohne Gasbespülung. Ausgezogene Kurve nach Gleichung (7) berechnet.

Der Unterschied zwischen beobachteten und berechneten Werten rührt sicherlich daher, daß die Diffusionsstrecke in Wirklichkeit nicht konstant bleibt, sondern mit zunehmender Stromstärke, d. h. mit zunehmender Heftigkeit des Abscheidungsvorganges abnimmt.

Diese Abhängigkeit der Diffusionsstrecke δ von der Stromstärke bedingt, daß die beobachteten Kurven bei der halblogarithmischen Auftragung gegenüber der in Fig. 13 ausgezogenen mit konstantem Wert für δ berechneten Kurve bei kleinen Stromdichten etwas höher, d. h. bei negativeren Potentialen verläuft, daß sie mit zunehmender Stromstärke bereits bei kleineren Stromstärken in den zu erwartenden linearen Endteil ausmündet und daß schließlich der Neigungsfaktor dieser Endgeraden im allgemeinen einen etwas kleineren Wert hat, als man nach Gleichung (7) bei konstantem Wert für δ erwarten

sollte. Statt $b = 0{\cdot}029$ Volt ergibt sich z. B. der Neigungsfaktor der am platinierten *Pt*-Draht bestimmten Kurve in ihrem Endteil zu $b = 0{\cdot}0215$ Volt.

Kürzlich wurden von RAEDER und NILSEN[1]) Versuche veröffentlicht, die, soweit sie sich auf die an den unvergifteten Platinelektroden ausgeführten Messungen beziehen, offenbar ebenfalls mittelst Gleichung (7) gedeutet werden wüssen. Sie erhielten nämlich bei halblogarithmischer Auftragung ihrer Meßwerte gerade Linien mit dem Neigungsfaktor $b = 0{\cdot}025$ bzw. $0{\cdot}026$ Volt. Der scheinbare Widerspruch dieser Ergebnisse mit denjenigen von BAARS[2]), KNORR und SCHWARTZ[3]) u. a., welche an aktiven *Pt* und *Pd* stets bei gleicher Auftragung stark durchgebogene Kurven erhalten hatten, rührt, wie jetzt ersichtlich ist, daher, daß die Messungen von RAEDER und NILSEN ohne Einleiten von Gas in das Versuchsgefäß und ohne Rührung des Elektrolyten, diejenigen von BAARS, KNORR und SCHWARTZ u. a. dagegen an einer mit Wasserstoff bespülten Elektrode ausgeführt wurden. Um sicher zu gehen, haben wir Herrn Prof. RAEDER um nähere Angabe der bei seinen Versuchen eingehaltenen Bedingungen gebeten, und von ihm die Bestätigung erhalten, daß bei seinen Versuchen mit NILSEN, unserer Vermutung entsprechend, in das Versuchsgefäß kein Gas eingeleitet wurde und auch eine Rührung des Elektrolyten unterblieb.

Die Resultate der hier beschriebenen Versuche zeigen also übereinstimmend, daß bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an platinierten und palladinierten sowie katalytisch sehr aktiven glatten Elektroden aus Platin und Palladium und vermutlich auch noch an anderen sehr aktiven Materialien[4]) sowohl in stark sauren, wie auch in stark alkalischen Elektrolytlösungen mit und ohne Rührung die Diffusion des molekularen Wasserstoffes in der Lösung der langsamste und bestimmende Vorgang ist. Nimmt die Aktivität der Elektroden ab oder werden überhaupt Elektroden geringerer Aktivität verwendet, so ist der Einfluß, den die Diffusion des molekularen Wasserstoffes auf den Abscheidungsvorgang hat, geringer oder auf-

---

[1]) RAEDER, M. G. und NILSEN, K. W., Norges Tekniske Hoiskole, Avhandlinger Til 25 Års Jubileet (1935). [2]) BAARS, E., Sitzungsber. Ges. Naturwiss. Marburg **63** (1928) 213. [3]) KNORR, C. A. und SCHWARTZ, E., loc. cit. [4]) So werden z. B. von RAEDER und NILSEN (loc. cit.) an schwarz vernickeltem Nickel mitunter für den *b*-Faktor sehr niedrige Werte erhalten.

gehoben, da dann andere Vorgänge stärker gehemmt sind und bestimmend werden.

Da einerseits, wie schon gesagt, eine Verzögerung in der Nachlieferung des zur kathotischen Abscheidung aus normaler Kalilauge benötigten Wasserstoffes an den aktiven Elektroden selbst bei Stromdichten bis zu 2 mA/cm² nicht beobachtet wurde, andererseits aber die Konzentration an H^+-Ionen in der stark alkalischen Lösung außerordentlich klein ist und die Nachbildung der Ionen aus den Wassermolekülen durch spontane Dissoziation, d. h. ohne Mitwirkung des Elektrodenmaterials ebenfalls kaum mit der nötigen enorm großen Geschwindigkeit erfolgen kann, ergibt sich für uns die Auffassung, daß die Elektrode im Sinne der Vorstellungen von FRUMKIN[1]) als Protonenacceptor nicht nur aus den H_3O^+-Ionen, sondern auch direkt aus den H_2O-Molekülen Protonen abspaltet[2]), diese Verbindungen also dehydriert.

Auf Grund dieser Vorstellung ist es verständlich, daß eine solche mit dem Vorgang der Entladung bzw. Aufladung verbundene Dehydrierung an gut aktiven Metallen, wie *Pt* bzw. *Pd*, welche eine große Affinität zum Wasserstoff haben, sehr glatt erfolgt und unter Umständen rascher stattfindet, als die Diffusion des molekularen Wasserstoffes in der Lösung, daß sich dagegen an anderen Metallen, wie z. B. *Hg*, welche sich nicht in dem Maße mit Wasserstoff verbinden bzw. ihn lösen, gerade dieser mit der Umladung verknüpfte Dehydrierungsvorgang als sehr langsam und daher bestimmend erweist.

Auch bei Stromdurchgang durch dielektrische Flüssigkeiten, wie Hexan oder Transformatorenöl könnte der bestimmende Vorgang an der Kathode in einer Dehydrierung bestehen. Hierfür würde sprechen, daß die Leitfähigkeit solcher Flüssigkeiten zwischen aktiven Elektroden aus *Pt* größer gefunden wurde, als zwischen solchen aus anderem katalytisch weniger aktiven Material[3]).

Zusammenfassung.

1. Es wurden an in besonderer Weise aktivierten kräftig mit H_2 bespülten Kathoden aus *Pt* und *Pd* neuerdings in üblicher Weise

---

[1]) FRUMKIN, A., Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 116. [2]) Hierfür sprechen auch die Resultate der Versuche von J. HORIUTI und M. POLANYI (Nature 132 (1933) 819). [3]) EDLER, H. und KNORR, C. A., Z. physik. Chem. (A) 158 (193) 433.

Stromspannungskurven aufgenommen, welche bei Verwendung sowohl von stark sauren, wie auch von stark alkalischen Elektrolytlösungen sowohl an glatten, wie auch an platinierten bzw. palladinierten Elektroden im Verlauf nahezu vollständig übereinstimmen.

Als maßgebender Vorgang ist auf Grund der erhaltenen Resultate die Diffusion des H_2 in der Lösung anzunehmen.

Die Meßwerte lassen sich durch die schon früher benutzte, jetzt auf anderer Grundlage abgeleitete Gleichung

$$-E = b \cdot \log \frac{A \cdot F + J}{A \cdot F}$$

quantitativ darstellen, in welcher E und J Spannung und Stromdichte, $A \cdot F$ (in Molen) die in der Sekunde zu der Elektrode zurückdiffundierende Wasserstoffmenge und b den konstanten Neigungsfaktor angibt. Für den Wert des b-Faktors erhält man aus dem Verlauf der Kurven mit bemerkenswerter Genauigkeit den theoretischen Wert von 29 ± 1 mV.

2. Die Annahme, daß die Umbiegung der im H_2-Strom bei Auftragung von E gegen $-\log J$ erhaltenen Kurven durch die Rückdiffusion des molekularen Wasserstoffes bedingt ist, wird durch die (wesentlich positiveren) Meßwerte bestätigt, die man erhält, wenn die Kathode während der Messungen kräftig mit N_2 bespült wird. In diesem Falle wird der elektrolytisch entwickelte molekulare Wasserstoff sehr rasch abgeführt, eine Rückdiffusion des H_2 kommt daher jetzt nicht in Betracht. Die N_2-Kurven sind dann bei gleicher (halblogarithmischer) Auftragung gerade Linien, welche durch dieselbe Gleichung dargestellt werden, wenn die Größe $A \cdot F$ im Zähler Null gesetzt wird. Der Wert des Neigungsfaktors b ergibt sich auch hier zu 29 ± 1 mV. Die H_2- und N_2-Kurven lassen sich mit Hilfe des übereinstimmend aus beiden Kurven zu ermittelnden Wertes für $A \cdot F$ quantitativ ineinander überführen.

Die gleiche Größenordnung des Wertes für $A \cdot F$ erhält man außerdem durch Bestimmung der Beladungsgeschwindigkeit am ungesättigten Pd-Draht und schließlich noch durch Berechnung mit Hilfe der Diffusionsgleichung.

3. Ohne Einleiten von Gas in das Versuchsgefäß und ohne Rührung ergeben sich vergleichsweise wesentlich negativere Potentialwerte und bei halblogarithmischer Auftragung in einem gewissen Stromdichtebereich wiederum gerade Linien, deren b-Faktor einen etwas

kleineren Wert, als 29 mV hat. Der Unterschied dieser Kurven von den übrigen rührt daher, daß nunmehr die Diffusionsstrecke wesentlich größer ist. In der oben angegebenen Gleichung ist dann vor der Größe J noch ein von der Stromdichte etwas abhängiger Faktor einzuführen, dessen Wert größer als 1 ist.

4. Auf Grund des Resultates, daß bei hinreichender Aktivität der Elektrode auch bei Verwendung stark alkalischer Elektrolytlösung die Diffusion des molekularen Wasserstoffes langsamster Vorgang ist, wird geschlossen, daß der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff nicht nur durch Entladung von H^+-Ionen, sondern auch unter Mitwirkung des Elektrodenmaterials direkt durch Abspaltung von H-Atomen oder Protonen aus den Wassermolekülen (also durch eine Dehydrierung des Wassers) entsteht.

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Über die Temperaturabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit und das Temperaturgefälle in der Flammenfront.

Von

Hans Sachsse.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 37.)

Durch Ausmessen der Kegelhöhe der Bunsenflamme wird die Flammengeschwindigkeit von Methan, Äthan und Propan im Gemisch mit Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt und der Vorwärmtemperatur bestimmt. Es zeigt sich, daß die Flammengeschwindigkeit überraschend langsam mit der Temperatur ansteigt, für Methan-Sauerstoffgemische beträgt sie bei 1000° C nur das dreifache des Wertes bei Zimmertemperatur. Aus diesen Messungen im Verein mit früheren Beobachtungen über die Induktionszeit bei der Entflammung ergibt sich, daß die chemische Reaktionsgeschwindigkeit des Verbrennungsvorganges keinen merkbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Flammenfortpflanzung und auf das Temperaturgefälle in der Flammenfront hat.

Die Geschwindigkeit mit der sich die Verbrennung durch ein Luft- (oder Sauerstoff-) Brennstoffgemisch fortpflanzt, ist sowohl von experimentellem wie theoretischem Standpunkt aus schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen[1]). Die erste vollständige Formel für die Flammengeschwindigkeit hat Nusselt aufgestellt. Danach beträgt die Wärmemenge, die von der Flamme sekundlich auf das Frischgas von der Temperatur T_0 übertragen wird, um dasselbe auf Zündtemperatur T_z zu bringen:

$$Q = w_f n c_p (T_z - T_0). \tag{1}$$

Hier bedeutet w_f die Geschwindigkeit, mit der sich die Verbrennung durch das Gasgemisch fortpflanzt (in Zentimeter/Sekunden), n ist die Anzahl der Mole im Kubikzentimeter und c_p die mittlere spezifische Wärme des Gasgemisches. Bezeichnet man mit dT/dx das Temperaturgefälle in der Flammenfront (x ist die Koordinate senkrecht zur Flammenfront) und mit λ die Wärmeleitfähigkeit, so ergibt sich weiterhin:

$$Q = \lambda \frac{dT}{dx} \approx \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}. \tag{2}$$

---

1) Siehe z. B. Bunte, K., Gas- u. Wasserfach **75** (1932) 213. Nusselt, Z. VDI **59** (1915) 872. Müller-Pouillet III, 1, S. 859. Lewis und van Elbe, J. chem. Physics **1934**, 537. Zusammenfassende Darstellung Jost, Z. Elektrochem. **42** (1936) 463.

Das Temperaturgefälle nimmt NUSSELT vereinfachend linear an (gestrichelte Kurve der Fig. 1) und setzt es ferner proportional der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit k und der Temperaturdifferenz zwischen T_z und der Endtemperatur T_e.

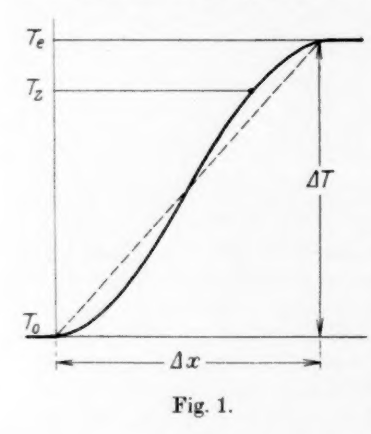


Fig. 1.

$$\left.\begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= \text{const} \cdot k \cdot (T_e - T_z), \\ k &= c e^{-E/RT}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich dann:

$$w_f = \frac{\text{const}\, \lambda \cdot c e^{-E/RT} (T_e - T_z)}{n \cdot c_p \cdot (T_z - T_0)}. \quad (4)$$

Die Formel wurde an verschiedenen Gasgemischen geprüft, wobei man namentlich λ und c_p varrieren konnte. Sie stimmte qualitativ und die gefundenen Abweichungen erklärte man durch einen besonderen Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit[1]) und durch die Vorstellung, daß das Frischgas nicht durch Erwärmung, sondern durch aus der Flammenfront eindiffundierende Radikale zur Entzündung gebracht wird[2]).

Frühere Untersuchungen über die Methan-Sauerstoffverbrennung hatten nun ergeben, daß die Radikalkonzentration bei der Entflammung von der Größenordnung der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration der O-Atome ist[3]), so daß hier der Fall der Wärmeexplosion verwirklicht ist. Es ist inzwischen eine Arbeit von NORRISH erschienen, in der ebenfalls eindeutig der thermische Charakter der Methan-Sauerstoffentflammung festgestellt wird[4]). Der Gedankengang der NUSSELTschen Formel muß hier daher anwendbar sein[5]). Nun ergibt sich aus dieser Formel ein starker Temperaturanstieg der Flammengeschwindigkeit, der durch die Temperaturabhängigkeit von k und durch das Kleinerwerden von $T_z - T_0$

[1]) JOST, loc. cit. [2]) LEWIS und VAN ELBE, loc. cit. [3]) SACHSSE, H., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 229. [4]) NORRISH und FOORD, Proc. Roy. Soc. London (A) **157** (1936) 503. [5]) Man sieht an diesem Beispiel, daß eine Reaktion chemisch sehr wohl über Ketten ablaufen kann ohne die typischen äußeren Anzeichen einer Kettenreaktion wie Energietransport durch Radikaldiffusion, besonderer Wandeinfluß usw. zu zeigen. Das wird immer dann der Fall sein, wenn die Radikalkonzentration von der Größenordnung der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration ist. Ähnliche Verhältnisse scheinen bei manchen monomolekularen Zerfallsreaktionen vorzuliegen, die ebenfalls über Ketten ablaufen.

im Nenner von (4) bestimmt ist. Da noch sehr wenig experimentelles Material über die Temperaturabhängigkeit überhaupt vorliegt[1]), soll diese Frage im folgenden geprüft werden. Von besonderem Interesse war dabei die Untersuchung der Methan-Sauerstoffgemische, da sich für dieselben ein einfacher Zusammenhang zwischen Induktionszeit und Temperatur angeben ließ[2]). Als Resultat hat sich ergeben, daß die Flammengeschwindigkeit nur wenig mit der Temperatur ansteigt. Das läßt sich nur so deuten, daß im Gegensatz zu Gleichung (3) die Reaktionsgeschwindigkeit keine Rolle spielt, und daß die Zündtemperatur T_z wesentlich höher liegt, als sie üblich angenommen wird.

Experimentelle Resultate.

Zur Bestimmung der Flammengeschwindigkeit wurde bei der Bunsenflamme die Höhe des Innenkegels ausgemessen. Bei gegebener Lineargeschwindigkeit des Brennstoff-Sauerstoffgemisches im Brennerrohr, ist der Kegel um so niedriger, je höher die Flammengeschwindigkeit ist. Die Gase werden kalt gemischt und gemeinsam im Brennerrohr aus Pythagoramasse (1 m lang) aufgeheizt. Das Rohr ist direkt mit Widerstandsdraht gewickelt, und zwar ist die Wicklungsweite derart abgestuft, daß sich in den letzten 10 bis 20 cm des Rohres bei strömendem Gas konstante Temperatur einstellt. Es ist zweckmäßig, die Heizwicklung nach außen nur wenig zu isolieren, da man bei stärkerer Isolation immer einen Temperaturabfall zu den Rohrenden hin erhält. Die Temperatur, auf die jeweils vorgewärmt wurde, wurde mit einem Thermoelement an der Rohrmündung bestimmt, nachdem zuvor die Flamme gelöscht war. Das Thermoelement tauchte etwa $^1/_2$ mm in das Rohr ein. Ein Wärmeübergang vom Rohr auf das Element infolge von Strahlung fand daher nicht statt. Da sich das Thermoelement im Strom der heißen unverbrannten Gase unter Umständen auch infolge katalytischer Verbrennung am Element selbst aufheizen kann, wurde zur Kontrolle die Temperatur noch einmal bestimmt, nachdem (unter Konstanthalten der Heizung) der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt worden war. Es zeigte sich, daß bei CH_4-O_2-Gemische keine katalytische Verbrennung am Element auftrat, dagegen ist bei C_2H_6 und C_3H_8 eine Temperaturbestimmung oberhalb 400° aus diesem Grunde nicht mehr möglich. Die Neigung zur heterogenen Reaktion begrenzt bei diesen beiden letzten Gasen

---

[1]) Ubbelohde und Hoffsaess, Gas- u. Wasserfach **1913**, 1259. Passauer, H., Gas- u. Wasserfach **73** (1913) 313. [2]) Sachsse, H., loc. cit.

auch die Möglichkeit der Vorwärmung des Gasgemisches. Es wurden daher Messungen der Flammengeschwindigkeit bei Äthan und Propan nur bis 500° C durchgeführt.

Die Kegelhöhe der Flamme wurde mit dem Kathetometer auf 0·2 mm genau abgelesen. Die gesuchte Flammengeschwindigkeit w_f ergibt sich aus dem Brennerradius r der Kegelhöhe h und der Lineargeschwindigkeit des Gases im Brennerrohr w_g auf Grund der Beziehung[1]):

$$\frac{w_f}{w_g} = \frac{\pi r^2}{\pi r \cdot \sqrt{r^2 + h^2}} = \frac{r}{\sqrt{r^2 + h^2}}.$$

Die Methode ist namentlich für kalte Brennstoffluftgemische schon sehr häufig angewendet und bezüglich der Fehlerquellen disku-

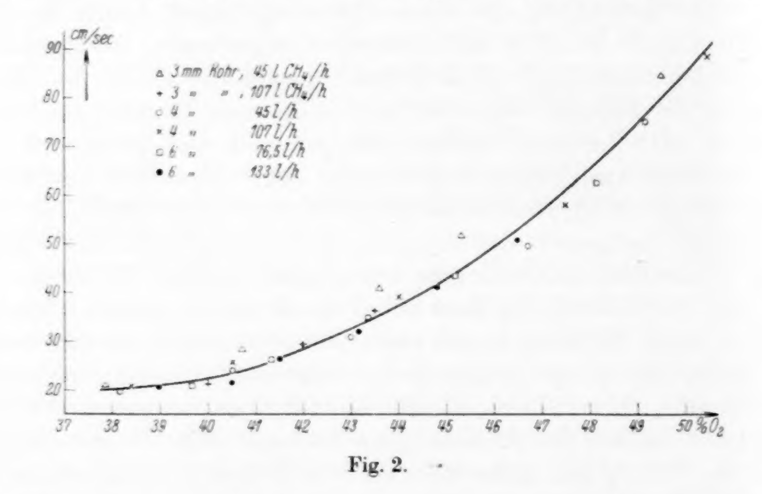


Fig. 2.

tiert worden[2]). Zur Prüfung untersucht man am einfachsten, ob die Flammengeschwindigkeit vom Brennerdurchmesser und Durchsatz unabhängig ist[3]). Fig. 2 zeigt eine Reihe derartiger Messungen an

---

[1]) Unter Flammengeschwindigkeit versteht man auch diejenige Gasmenge, die pro Sekunde und Quadratzentimeter durch die Brennfläche (das ist hier der Kegelmantel) hindurchtritt. Obige Formel besagt dann einfach, daß sich $w_g : w_f$ verhält, wie Kegelmantel zu Brennerquerschnitt. [2]) Siehe die Arbeiten des Karlsruher Gasinstituts, z. B. Bunte, K., Gas- u. Wasserfach 75 (1932) 213. [3]) Brennerradius und Durchsatz können nicht über ein gewisses Maß vergrößert werden, da obige Formel streng nur für laminare Strömung gilt. Daher verwendet man auch ein möglichst langes Brennerrohr, um die Strömung ausreichend zu „beruhigen".

Methan und Fig. 3 an Propan. Bei Propan ist die Reproduzierbarkeit der Messungen im ganzen viel schlechter als bei Methan, da hier der Kegel schlechter zu erkennen ist, insgesamt ergibt sich aber aus beiden Figuren, daß kein systematischer Gang der Flammengeschwindigkeit

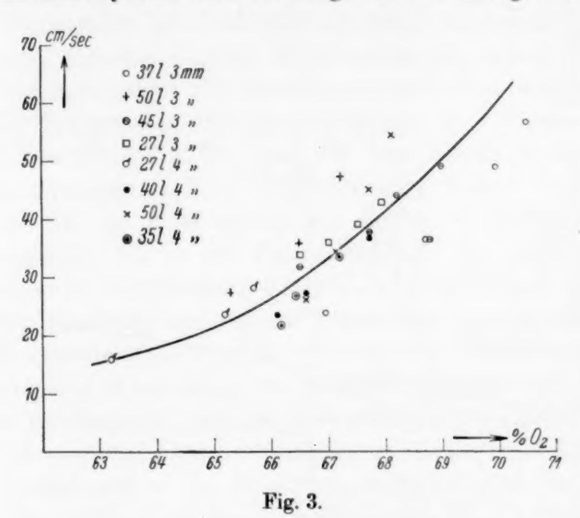


Fig. 3.

mit Durchsatz und Brennerdurchmesser vorhanden ist. In der gleichen Weise beeinflußte die Verwendung eines Flammenspaltrohres die Flammengeschwindigkeit in der Regel nicht.

Die nächsten drei Figuren bringen die Abhängigkeit der Flammengeschwindigkeit von der Temperatur, aufgetragen wurde in allen Figuren die Geschwindigkeit, bezogen auf kaltes Gas. Es ergibt sich ein überraschend geringer Anstieg der Flammengeschwindigkeit mit der Temperatur, und dieser Effekt ist so ausgeprägt, daß er weit außerhalb der Fehlerquellen der Messung liegt.

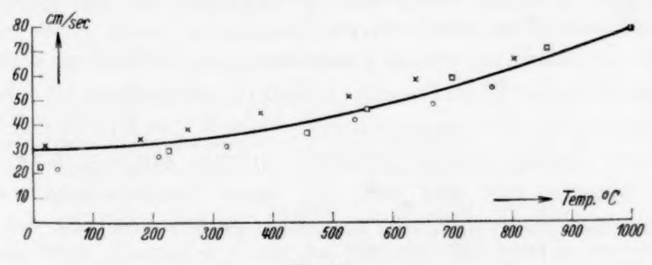


Fig. 4.

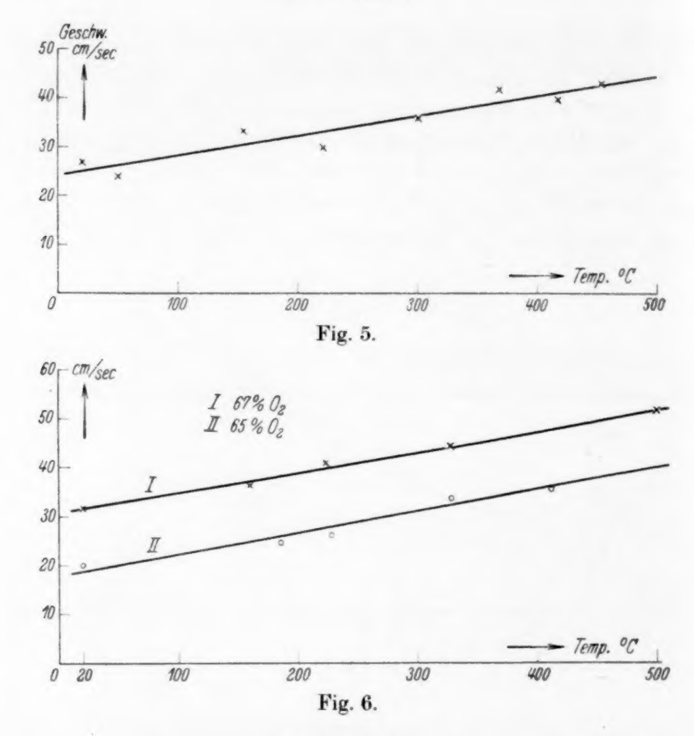


Fig. 5.

Fig. 6.

Diskussion.

Diese Tatsache, daß die Flammengeschwindigkeit nur so wenig mit der Temperatur ansteigt, soll im folgenden diskutiert werden. Da die Gleichungen (1) und (2) von Nusselt zwangsläufig sind, wenn eine Wärmeexplosion vorliegt, ist offenbar die Annahme der Gleichung (3), daß das Temperaturgefälle in der Flammenfront von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, unzutreffend. Diese Annahme soll daher zunächst aufgegeben werden und wir wollen sehen, welche Tatsachen sich umgekehrt aus dem Experiment über das Temperaturgefälle in der Flammenfront ergeben.

Bevor diese Auswertung geschehen kann, ist noch zu diskutieren, welcher Wert für T_z in Formel (1) und (2) einzusetzen ist. Nach den üblichen Zündpunktsbestimmungen, wie z. B. von Bunte und Bloch[1]) in diesem Zusammenhang angestellt wurden, ergibt sich für Methan Werte zwischen 560° und 750°. Bei diesen Temperaturen müßte also die Flammengeschwindigkeit unendlich groß werden, da der Nenner

[1]) Bunte und Bloch, Gas- u. Wasserfach 78 (1935) 325.

$T_z - T_0$ Null wird. Demgegenüber zeigt das Experiment bei 1000° noch eine gut meßbare Flammengeschwindigkeit. Dieser Befund ist folgendermaßen zu erklären: Die Entflammung setzt niemals momentan ein, sondern erst nach einer Induktionszeit, die um so kürzer ist, je höher die Temperatur ist. Das heißt die Zündtemperatur liegt um so tiefer, je mehr Zeit dem Gas zur Entzündung gelassen wird. Bei den statisch vorgenommenen Zündpunktsbestimmungen wird dem Gas beliebig viel Zeit gelassen und man erhält auf diese Weise den tiefstmöglichen Zündpunkt. Aber auch bei den Bestimmungen, die in strömenden Systemen z. B. von BUNTE und BLOCH vorgenommen wurden sind die zur Entzündung zur Verfügung stehenden Zeiten wesentlich größer, als in der Flamme selber. Bei einer Dicke der Verbrennungszone von 0·2 bis 0·3 mm[1]) und einer Flammengeschwindigkeit von 25 cm/sec, bezogen auf kaltes Gas, beträgt die Verweilzeit in der Flammenfront nur $2 \cdot 10^{-4}$ sec. Da während dieser Zeit das Gas die ganze Erwärmung von Zimmertemperatur auf Flammentemperatur durchmacht, für den Induktionsvorgang jedoch nur ein gewisser Zeitraum bei höherer Temperatur ins Gewicht fällt (da bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist), setzen wir für die Induktionszeit zum Zwecke des Überschlages den 10. Teil an. Die zu dieser Induktionszeit gehörige Zündtemperatur kann man abschätzen, da frühere Messungen einen allgemeinen Ausdruck für die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Temperatur bei Methan-Sauerstoffgemischen geliefert haben[2]). Es ergab sich an-

[1]) Werte dieser Größenordnung wurden schon von MACHE, Physik der Verbrennungserscheinungen, abgeschätzt. Man berechnet zunächst auf Grund von Formel (1) die Wärmemenge, die sekundlich auf das Frischgas übertragen wird. Bei Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich:

$$Q = w_f \cdot n \cdot c_p (T_z - T),$$

$$n = 1/24000 = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-5}, \quad w_f = 25 \text{ cm/sec}, \quad T_0 = 20^\circ, \quad T_z = 1400^\circ, \quad c_p = 9 \text{ cal/Mol/}^\circ\text{C}$$

$$Q = 13{\cdot}2 \text{ cal/sec/cm}^2.$$

(Für T wurde der Wert genommen, den die spätere Rechnung liefert). Nach Formel (2) ergibt dieser Wärmestrom, dividiert durch die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 1{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$ bei 1400° C das Temperaturgefälle:

$$\frac{Q}{\lambda} = \frac{dT}{dx}, \quad \frac{13{\cdot}2}{1{\cdot}75 \cdot 10^{-4}} = 7{\cdot}5 \cdot 10^4 = \frac{dT}{dx}.$$

Zum Zwecke des größenordnungsmäßigen Überschlages setzen wir diese Temperaturgefälle linear an und erhalten für die gesuchte Schichtdicke:

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = 7{\cdot}5 \cdot 10^4, \quad \Delta T = 1800^\circ, \quad \Delta x \sim 2{\cdot}4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}.$$

Auf diesem Wege erwärmt sich also das Gas von der Anfangs- auf die Endtemperatur. [2]) SACHSSE, H., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 229.

genähert für die Temperaturabhängigkeit $\text{const} \cdot 10^{-62000/2 \cdot 3\,T}$. Auf Grund des damaligen experimentellen Wertes von $2 \cdot 10^{-2}$ sec bei 1223° abs. erhalten wir jetzt mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{10^{-62000/2 \cdot 3\,RT_z}}{10^{-62000/2 \cdot 3\,R\,1223}}$$

für die gesuchte Temperatur T_z bei einer Induktionszeit von $2 \cdot 10^{-5}$ sec 1400° C. Bei einer Unsicherheit von einer Zehnerpotenz bezüglich der Induktionszeit schwankt dieser Wert um ± 110°. So groß wird etwa die Genauigkeit der Abschätzung sein. Bei kleineren Verweilzeiten, die Flammengeschwindigkeiten von 50 cm/sec und 75 cm/sec entsprechen, erhält man analog 1470° und 1520° für T_z[1]).

Diese Temperaturen liegen, wie man sieht, in einem ganz anderen Temperaturbereich als die gemeinhin bekannten Zündtemperaturen, und hängen weiterhin noch von den speziellen Bedingungen der Flamme, wie von der Flammengeschwindigkeit ab. Eine analoge Bestimmung bei anderen Brennstoff-Luftgemischen ist zur Zeit nicht möglich, da sich lediglich bei Methan ein einfacher Zusammenhang zwischen Induktionszeit und Temperatur ergeben hat. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß andere Entflammungsvorgänge ebenfalls mit einer Induktionszeit behaftet sind, und daß die entsprechenden Zündtemperaturen in einem ähnlichen Temperaturgebiet liegen. Anders ist auch in keiner Weise der geringe Temperaturanstieg der Flammengeschwindigkeit bei Äthan und Propan in dem Bereich, der der Messung zugänglich ist, zu verstehen. Die üblichen Zündpunktsbestimmungen liefern sicher eine für die Brennbarkeit kennzeichnende Konstante, sie dürfen nur nicht in Zusammenhang mit der Flammengeschwindigkeit gebracht werden.

Die so erhaltenen Werte für T_z und T_0 setzen wir nun in Formel (5)

$$w_f = \frac{\lambda \cdot dT/dx}{n\,c_p\,(T_z - T_0)} \tag{5}$$

ein, und sehen zu, welchen Gang nunmehr das Temperaturgefälle in der Flammenfront mit der Temperatur zeigt. Die experimentellen Resultate werden am besten durch die ausgezogene Linie in Fig. 4 wiedergegeben. In dieser Kurve ist der Ausdruck $\lambda \cdot dT/dx$ temperaturunabhängig angesetzt.

[1]) In guter Übereinstimmung mit der auf diese Weise abgeschätzten Zündtemperatur sind die kürzlich publizierten Werte von SILVER, Philos. Mag. **23** (1937) 633, der die Zündung von Brennstoff-Luftgemischen durch Hineinschleudern von heißen Kugeln bewirkte. Auch hier ergeben sich überraschend hohe Zündtemperaturen, da die Erhitzungsdauer der betreffenden Gasschichten ebenfalls besonders kurz ist.

Man sieht daraus, daß sich das Temperaturgefälle mit steigender Temperatur nur wenig ändert, es verbreitert sich in dem Ausmaße, in dem die Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur steigt, das ist mit Wurzel aus T. Der Wärmefluß pro Quadratzentimeter und Sekunde bleibt also konstant. Die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit erklärt sich allein dadurch, daß vorgewärmtes Gas schon näher dem Zündpunkt ist und dementsprechend in kürzerer Zeit bei gleichem Wärmefluß die zur Zündung erforderliche Wärme angenommen hat. Das starke Ansteigen der Flammengeschwindigkeit mit der Sauerstoffkonzentration ist durch die höhere Endtemperatur der sauerstoffreichen Gemische bedingt, die ein stärkeres Temperaturgefälle zur Folge hat.

Von einer vollständigen Berechnung der Flammengeschwindigkeit ist man noch weit entfernt, so lange man sich, wie es im vorhergehenden geschah, mit Mittelwerten von λ und dT/dx begnügen muß. Zu einer genauen Berechnung wäre die Kenntnis des exakten Temperaturganges von dT/dx erforderlich. Dazu kommt, daß die Zündung nicht nur durch Erwärmung, sondern auch durch eindiffundirende Radikale bewirkt werden kann. Bei der Methanflamme spielt diese Zündungsart, wie eingangs erwähnt, keine Rolle, aber bei anderen Verbrennungen ist ihr Einfluß schwer abzuschätzen. Es ist ferner fraglich, ob in den sehr kurzen Zeiten, in denen sich das Gas von Zimmertemperatur auf Flammentemperatur erwärmt (10^{-4} sec) der Wärmeleitfähigkeitswert genommen werden darf, der auf Grund von Messungen im thermischen Gleichgewicht bestimmt worden ist. Bei derart kurzen Zeiten können Besonderheiten der Energieübertragung von Molekül zu Molekül ins Gewicht fallen, wie die Messungen der Schalldispersion gezeigt haben[1]).

All diese Umstände sind vorerst einer exakten Behandlung unzugänglich. Sie sind aber vielleicht in der Lage, bei anderen Verbrennungen ein von der einfachen Formel (5) abweichendes Verhalten zu erklären. Im Ganzen sind die beobachteten Anomalien bei Flammengeschwindigkeiten sicherlich eher durch Besonderheiten des Energietransportes auf das Frischgas zu erklären (wozu auch die Radikaldiffusion gehören würde) als durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit des Verbrennungsvorganges.

[1]) Z. B. Eucken, A., Becher, R. und Jaahr, H., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 219; (B) **27** (1934) 235; (B) **30** (1935) 85.

Oppau, Ammoniaklaboratorium der I. G. Farbenindustrie.

Zur Theorie des osmotischen Druckes.

Von

A. Thiel.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 28. 7. 37.)

Die Darlegungen von Wohl über den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck, Dampfdruck und „Atmosphäreneffekt“ werden für den Fall idealer Lösungen als richtig anerkannt. Allgemein aber wird an der Empfehlung der Unterdruckdefinition des osmotischen Druckes festgehalten, da hier eine komplizierende Beeinflussung des osmotischen Druckes durch Pressung der Lösung wegfällt. Das Ulmannsche Diaphragma ist kein Modell einer halbdurchlässigen Membran. Es wird eine einfache Herleitung des van 't Hoffschen Gesetzes aus der allgemeinen Gleichung des osmotischen Druckes für den Fall genügend verdünnter Lösungen gegeben.

Die Bemerkungen von K. Wohl[1]) zu meinen Ausführungen[2]) über Osmose und osmotischen Druck veranlassen mich, noch einmal kurz das Wort zu diesem Gegenstande zu nehmen.

1. Es ist richtig, daß im Falle idealer Lösungen (im Sinne E. Hückels, erst recht im strengsten Sinne) der Überdruck, dem man die Lösung aussetzen muß, um Gleichheit ihres Dampfdruckes mit dem des Lösungsmittels an freier Oberfläche zu erzielen, ebenso groß ist wie der Minderdruck, den man auf das Lösungsmittel wirken lassen muß, um seinen Dampfdruck auf den Wert des Dampfdruckes der Lösung an freier Oberfläche zu erniedrigen. Im Zusammenhange hiermit steht, daß die (schwerere) Säule der Lösung (Fall *a* der Figur) dem osmotischen Drucke der infolge des „Atmosphäreneffektes“ konzentrierteren Lösung an der Membran, die (leichtere) Säule des Lösungsmittels (Fall *b*) dem osmotischen Drucke der verdünnteren Lösung an der freien Oberfläche entspricht. Wohl hat diese Zusammenhänge in klarer Weise herausgearbeitet. Die Lösungen von Rohrzucker in Wasser zeigen ein fast ideales Verhalten, wie man an der rechnerischen Verwertung der von H. L. Callendar mitgeteilten Daten[3]) erkennt.

[1]) Wohl, K., Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 195. [2]) Thiel, A., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 374. [3]) Callendar, H. L., Proc. Roy. Soc. London (A) **80** (1908) 474.

2. Bei allen Lösungen von nichtidealem Verhalten (Andeutungen davon finden sich schon bei den Rohrzuckerlösungen) sind Unterschiede zwischen den zur Erzielung des Gleichgewichtes an der Membran erforderlichen Druckwerten zu erwarten, wenn man einmal auf die Lösung einen Überdruck und zum andern auf das Lösungsmittel einen negativen Druck (Zug) ausübt. Für die hier vorliegenden Anomalien ist das Verhalten der Lösung verantwortlich zu machen, etwa im Sinne der von W. SPENS[1]) gemachten Feststellung, daß der osmotische Druck eine Funktion der Pressung auf der Lösungsseite ist, d. h. daß — was weniger sonderbar klingt — der osmotische Druck nicht nur von der molaren Konzentration der Lösung abhängt, mithin der eindeutige Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Molenbruch im Sinne von RAOULT gestört ist.

Im Hinblick auf die Möglichkeit solcher Komplikationen erscheint es rationell, den osmotischen Druck einer gegebenen Lösung grundsätzlich, wie ich das vorgeschlagen habe, als den auf der Seite des Lösungsmittels erforderlichen Gleichgewichtsdruck, d. h. als negativen Druck = Zug, zu definieren. Man wird auf diese Weise unabhängig von den in der Lösung etwa vorhandenen Anomalien und hat ein Mittel in der Hand, um letztere für den Fall der ungepreßten Lösung durch die Abweichung von den RAOULTschen Sätzen zu kennzeichnen.

3. Um kein Mißverständnis aufkommen zu lassen, sei betont, daß eine Siebplatte mit Poren von supramolekularen Dimensionen natürlich nicht als Modell einer semipermeablen Membran dienen kann. Man erkennt das am besten wohl daran, daß bei der ULMANNschen Methode eine Vertauschung von Lösungsmittel und Lösung (unter Vorzeichenwechsel des Druckes) nicht möglich ist.

4. Zur Ergänzung der in der vorangegangenen Mitteilung[2]) gegebenen elementaren Ableitung der Gleichung des osmotischen Druckes [Gleichung (3), S. 379] diene noch eine einfache Darstellung des Überganges zu der für genügend verdünnte Lösungen gültigen Gleichung von VAN 'T HOFF.

Das Molvolum des reinen Lösungsmittels, v_0^0, berechnet sich für eine Lösung aus N Molen Lösungsmittel und n Molen gelöstem Stoff,

[1]) SPENS, W., Proc. Roy. Soc. London (A) **77** (1906) 238. [2]) THIEL, A., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 374.

deren Volum V also gleich $Nv_0^0 + nv_1^0$ ist (nach der Bezeichnungsweise von E. Hückel), zu:

$$v_0^0 = \frac{V - nv_1^0}{N}.$$

Ferner ist nach Raoult:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{N+n}{N} = 1 + \frac{n}{N}.$$

Gleichung (3) geht demnach über in:

$$RT \cdot \ln\left(1 + \frac{n}{N}\right) = P \cdot \frac{V - nv_1^0}{N}. \qquad (4)$$

Für sehr verdünnte Lösungen, in denen also $n \ll N$ ist, wird $\ln\left(1 + \frac{n}{N}\right)$ sehr nahe $= \frac{n}{N}$, ist ferner aber auch nv_1^0 neben V zu vernachlässigen. Wir erhalten daher:

$$\frac{P \cdot V}{N} = RT \cdot \frac{n}{N} \text{ oder } P \cdot V = nRT. \qquad (5)$$

In mäßig verdünnten Lösungen kann die Beziehung $\ln\left(1 + \frac{n}{N}\right) = \frac{n}{N}$ schon annähernd erfüllt sein, ohne daß auch zugleich nv_1^0 neben V verschwindet. Bei einer 16%igen Lösung von Rohrzucker z. B., in der $n = 1$ und $N = 100$ ist, trifft die erstgenannte Vereinfachung bereits bis auf etwa $^1/_4$% zu, während nv_1^0 noch fast 11% von V beträgt.

Daraus erklärt sich die bekannte Erfahrung, daß man bei Rohrzuckerlösungen mäßiger Verdünnung nur bei Einführung von Volumkorrektionen eine Übereinstimmung der Werte des osmotischen Druckes mit den Gasdruckwerten nach der Gleichung von van 't Hoff erhält.

Bücherschau.

Wohryzek, O., Die aktivierten Entfärbungskohlen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. Pummerer. Neue Folge, Heft 36. Stuttgart: Ferdinand Enke 1937. 99 S. 5 Abb. im Text. Brosch. 7.30 RM.

Der Verfasser will in seinem Buche, das er als einen Wegweiser für die Praxis bezeichnet, einen Überblick über die zur Zeit im Handel befindlichen aktivierten Entfärbungskohlen, ihre Wirkungsweise und ihre spezifischen Eigenschaften geben. Da er sich auf die zu Entfärbungszwecken verwandten Kohlen beschränkt, kann er das Thema einigermaßen ausführlich abhandeln. In den einleitenden Kapiteln bespricht er kurz die Herkunft und die Herstellung der Kohlen, soweit von den Erzeugerfirmen Herstellungsverfahren bekanntgegeben worden sind. Im wichtigsten und deshalb wertvollsten Teile des Buches behandelt er die Eigenschaften der zahlreichen, namentlich aufgeführten Kohlesorten und die in verschiedenen Industriezweigen üblichen Prüfungs- und Verwendungsarten, wobei er es an wohlmeinender Kritik unzulänglicher Prüfungsverfahren nicht fehlen läßt. Das Buch ist in erster Linie für die Kohleverbraucher bestimmt, denen es die Möglichkeit geben will, die für einen bestimmten Verwendungszweck geeigneten Kohlen schnell zu finden oder wenigstens die dafür ungeeigneten von vornherein auszuscheiden. So kann das Buch der Absicht seines Verfassers entsprechend dem Techniker, der bereits mit Entfärbungskohlen arbeitet, ein Ratgeber werden, und mit den Entfärbungsverfahren noch nicht vertraute Techniker damit bekannt machen und ihnen die Wahl der geeigneten Kohle erleichtern. *A. Magnus.*

Müller, R., Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe. Wien: Julius Springer 1937. X, 440 S. 125 Abb. im Text. Geb. 30.— RM.

Das Buch stellt, wenn auch nicht der Form nach, so doch sachlich eine Ergänzung der „Allgemeinen und technischen Elektrometallurgie“, Wien 1932, vom gleichen Verfasser dar. Die beiden Bücher zusammen umfassen alle technisch interessierenden Elektrolyseverfahren. Darüber hinaus sind viele technisch unbedeutende Prozesse und eine große Zahl rein wissenschaftlicher Arbeiten kurz besprochen.

Der behandelte Stoff ist in vier Abschnitte eingeteilt: „Anodische Abscheidung der Nichtmetalle“, „Kathodische Reduktion der Nichtmetalle“, „Anodische Oxydation“, „Elektrophorese, Elektroendosmose und Elektrodialyse“.

In Anbetracht des nicht übermäßig großen Umfanges des eben erschienenen Buches ist man überrascht von seiner Vielseitigkeit, nicht nur in bezug auf die Anzahl der behandelten Prozesse, sondern auch was Einzelheiten besonderer Verfahren betrifft: Skizzierung der wissenschaftlichen Grundlagen der Verfahren, Beschreibung der technischen Durchführung, bei wichtigen Verfahren auch Betriebszahlen und kalkulatorische Daten. Besonders gut ausgestattet sind in dieser Hinsicht die Kapitel über elektrolytische Wasserzersetzung und über Chloralkalielektrolyse einschließlich Folgereaktionen zu Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat.

Recht anregend sind auch die Eloxierverfahren dargestellt. Besonders erwähnen muß man auch die Behandlung der elektrophoretischen bzw. elektroendosmotischen Prozesse der Entwässerung, der Reinigung von Kaolin, Kautschuk und anderen organischen Stoffen, der Gasreinigung, der Elektrodialyse von organischen und anorganischen Kolloiden, der (ausführlicher behandelten) Wasserreinigung, der Elektro-Ultrafiltration und der elektrischen Imprägnier-, Gerb- und Konservierprozesse, die in einer so knappen und doch mit Literatur belegten Form wohl sonst nicht zu finden war.

Ein erst in den letzten Jahren stärker bearbeitetes Gebiet, nämlich die Elektrolyse von Alkalisulfatlösungen zur Gewinnung von Ätzalkali und Schwefelsäure, hat leider keine Erwähnung gefunden.

Einen ausgewählten aber genügenden Anschluß an die Literatur gibt der Verfasser jeweils im Text (Fußnoten). Weitere Buch-, Patent- und Zeitschriftenliteratur, übersichtlich nach Namen geordnet oder nach Sachen unterteilt, ist am Ende eines jeden Kapitels zusammengestellt. Häufige Hinweise innerhalb des Buches fördern den Zusammenhang seiner verschiedenen Teile.

Das lebendig und übersichtlich geschriebene, mit gutem Bildmaterial versehene Buch ist wohl geeignet, dem Anfänger in der elektrochemischen Praxis zum Studium, und dem Fachmann zu anregender Lektüre zu dienen.

G. Meßner.

Hohn, H., Chemische Analysen mit dem Polarographen. Berlin: Julius Springer 1937. VII, 102 S. 42 Abb. im Text. 3 Tafeln. 7.50 RM.

Der Verfasser verfolgt das Ziel, die rasche Erlernung des polarographischen Arbeitens und die Aneignung der wissenschaftlichen Grundlagen zu erleichtern. Man findet dementsprechend die folgenden Kapitel: A. Prinzip (mit den Unterabschnitten: Reduktions-, Adsorptions- und Katalysierte Analyse, wodurch die Vielseitigkeit der polarographischen Methodik charakterisiert wird). B. Aufbau und Schaltung. C. Bedienung. D. Technik der polarographischen Analyse (mit Versuchen zur Einführung in die Analysentechnik und Beispielen polarographischer Analysen).

Der Verfasser hat die Aufgabe mit Geschick und Mut angefaßt. Er schlägt in manchen Beziehungen neue Wege ein, die sich möglicherweise als fruchtbringend erweisen werden. Man vermißt dabei jedoch vielfach die strenge Beweisführung, und zwar in experimenteller Hinsicht, während der Verfasser über die Theorie sagt, daß „diese auf das notwendigste beschränkt und nur oberflächlich durchgeführt" sei. — Viele von denen, die das Büchlein durchgearbeit haben, werden den Eindruck gewinnen, daß sie in der Lage seien, schwierigere Fragen auf dem Wege des maschinellen Analysierens mit Unterstützung durch ungelernte Hilfskräfte erfolgreich zu bearbeiten. Erst die genaue experimentelle Durchführung von Untersuchungen wird die Interessenten darüber belehren, daß es erheblicher Erfahrungen bedarf, um die Polarogramme richtig deuten zu können. Außerdem wird die Analysenmaschine nur dann eindeutige Ergebnisse liefern, wenn die Vorbereitung der Lösungen in ganz sachkundiger Weise getroffen worden ist, was nur möglich ist, wenn die Einzelheiten über mögliche Fehlerquellen von dem Ausführenden völlig beherrscht werden.

Die Schrift sollte auch von denen, die sich den Ausführungen nicht restlos anschließen, wohl beachtet werden, wie andererseits auch diejenigen, die das Polarographieren beherrschen wollen, gut tun werden, sich in die Schriften des Begründers der Polarographie — Prof. Heyrovskýs — zu vertiefen. *W. Böttger.*

Grützner, A. und Apel, G., Magnesiumlegierungen. (Anhang zu Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Magnesium Teil A.) Berlin: Verlag Chemie 1937. 192 S. Geh. 20.— RM.

In derselben Anordnung wie beim Aluminium sind die in der Patentliteratur von 1909 bis 1936 erwähnten Magnesiumlegierungen aufgeführt. Durch die leicht verständliche alphabetische Anordnung ist es möglich, jede Legierung gleich zu finden, wobei besonders hervorzuheben ist, daß auch die in den Patenten mitunter erwähnten kleinen Mengen Zusatzmetalle hineingearbeitet sind, die nicht direkt zum Patentanspruch gehören. Bei der bekannten überaus großen Sorgfalt des Gesamtwerkes dürfte mit diesem kleinen Bande ein wesentliches Bedürfnis der Technik befriedigt sein. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 35. Aluminium A. Lief. 5. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie G.m.b.H. 1937. 203 S. 107 Abb. im Text. Geh. 33.— RM.

In Fortsetzung der Beschreibung der technologisch-wissenschaftlich wichtigen Legierungen des Aluminiums werden in dieser Lieferung behandelt diejenigen mit *Zn, Cd, Hg, Ga,* — seltenen Erdmetallen (allein 12 Seiten!) *Ti, Zr, Ge, Sn, Pb, Nb, Ta, Cr, Mo, W* und *U.* Wie bei der vorigen Lieferung ist die Fülle des beigebrachten Materials erstaunlich und wird durch über 100 Diagramme erläutert. Bei allen Legierungen sind außer den bloßen Beschreibungen der Diagramme noch das mechanische, elektrische und chemische Verhalten ausführlichst besprochen. *v. Wartenberg.*

Schmidt, E., Einführung in die technische Thermodynamik. Berlin: J. Springer 1936. VIII, 314 S. 182 Abb. im Text. 2 Dampftafeln. Geb. 15.— RM.

Die vorliegende Einführung in die technische Thermodynamik, die aus Vorlesungen des Verfassers an der Technischen Hochschule Danzig hervorgegangen und demgemäß zunächst für Studierende der Ingenieurwissenschaften bestimmt ist, hat neben dem Ingenieur und dem Physiker auch für den physikalischen Chemiker wesentliche Bedeutung. Denn auch dieser, unter dessen Rüstzeug die Thermodynamik eine hervorragende Rolle spielt, wird — sei es beim Studium, sei es in der Praxis — häufig das Bedürfnis verspüren, sich über die thermodynamischen Belange des Ingenieurs allgemeiner zu unterrichten oder über eine, an ihn herantretende besondere Frage der technischen Thermodynamik leicht, schnell und zeitgemäß Aufklärung zu finden. Dabei ist es wichtig für ihn, daß die Denk- und Sprechweise nicht allzu verschieden von der ihm geläufigen ist. Während hier bisher ein entsprechendes Buch gefehlt hat, wird den genannten Anforderungen in der vorliegenden Einführung bestens entsprochen, deren Verfasser — im Unterschied gegen die wenigen früheren Bücher — die Probleme sowohl von der physikalischen wie von der technischen Seite her in meisterhafter Weise darzustellen weiß.

Insbesondere enthält die ganze Darstellung auf Schritt und Tritt Anwendungsbeispiele der Gesetze in der Technik, meist auch in den dort üblichen diagrammatischen Formen, wobei der ausgesprochen moderne Standpunkt hervorzuheben ist. Auch die numerische Behandlung ist in zahlreichen Aufgaben mit Lösungen durchgeführt.

In durchaus systematischem Aufbau gliedert sich das lehrbuchartig geschriebene Werk folgendermaßen: Temperatur und Wärmemenge. Erster Hauptsatz der Wärmelehre. Der thermodynamische Zustand eines Körpers. Das vollkommene Gas. Kreisprozesse. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre. Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen. Die Eigenschaften der Dämpfe. Das Erstarren und der feste Zustand. Anwendungen auf die Dampfmaschine. Zustandsgleichungen von Dämpfen. Strömende Bewegung von Gasen und Dämpfen. Die Verbrennungserscheinungen. Die Grundbegriffe der Wärmeübertragung. Die Wärmeübertragung durch Strahlung. Anhang: Dampftabellen und Tafeln (MOLLIER-Tafel des Wasserdampfes und des Ammoniaks).

Mit besonderer Sorgfalt ist der zweite Hauptsatz behandelt. Über die Thermodynamik im engeren Sinne hinaus führen die beiden letzten Kapitel. Das erste hiervon, das sich mit den Grundbegriffen der Wärmeübertragung befaßt, dürfte auch für den Chemiker eine willkommene Einführung in die moderne Behandlungsweise dieses technisch wichtigen Gebietes sein, die in die physikalischen Lehrbücher noch nicht in wünschenswerter Weise eingedrungen ist.

Bemerkt sei noch, daß der Verfasser einen zweiten Band in Aussicht stellt, in dem weitergehende Sonderfragen der Thermodynamik behandelt werden sollen und dem Ingenieur zugleich der Zugang zu den chemischen Anwendungen der Thermodynamik eröffnet werden wird. *L. Schiller.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In den Veröffentlichungen von KURT PETERS und WALTHER LOHMAR in der Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 44 bis 91 sind folgende Druckfehler enthalten:

Auf Seite 44 muß es in Zeile 1 und Zeile 2 statt „nur" „und" heißen. In der Tabelle auf Seite 55, Zeile 1 ist an Stelle von „-271" „-221" zu setzen und in der Tabelle auf Seite 56 in der zweiten Horizontalreihe statt „81·5" „81·1". Auf Seite 79 Mitte muß an Stelle von „$a = \alpha \cdot 1/n$" „$a = \alpha \cdot p^{1/n}$" gesetzt werden.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Lichtabsorption und Konstitution einiger Derivate der Chlorophylle.

Von

A. Stern und **F. Pruckner.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 9. 37.)

Zunächst wird eine kurze Zusammenstellung der Regelmäßigkeiten gegeben, die sich bei der Untersuchung der Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei den Chlorophyllderivaten zeigen. Weiterhin wird die Wirkung verschiedener Gruppen im Chlorinsystem auf die Absorption untersucht und die Spektren von Chlorin-lakton-monomethylester, „unstabilen" Chlorinen und Purpurinen bestimmt. Auf Grund der bestehenden allgemein gültigen Regeln zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei diesen Chlorin- bzw. Phorbinsystemen wird geschlossen, daß für die Purpurine die „Carbonyl-Formulierung" wahrscheinlicher ist. Die Strukturmöglichkeiten für Chlorin-lakton-monomethylester werden diskutiert.

In Verbindung damit wurden noch die Spektren einiger Porphyrine mit gleichen Substituenten, wie sie die ihnen entsprechenden Purpurine besitzen, gemessen und Vergleiche zwischen der Wirkung der charakteristischen Gruppen auf die Lichtabsorption im Porphin- und Chlorinsystem gezogen. Die Spektren zweier isomerer Rhodoporphyrin-γ-carbonsäuren sind verschieden.

Die Beziehung zwischen Lichtabsorption und Konstitution einiger Chlorophyllderivate haben wir bereits teilweise in früheren Arbeiten beschrieben. Der Einfluß, den verschiedene Substituenten im Chlorin- bzw. Phorbinsystem (Formel 1 und 2), den Grundsystemen sämtlicher Chlorophyllderivate, auf die Lichtabsorption ausüben, wurde festgelegt, und es konnten so Regeln in der Veränderung der einzelnen Banden der Absorptionsspektren dieser Verbindungen gegenüber den Banden der zugrunde liegenden nicht mit den fraglichen Substituenten behafteten Chlorophyllderivate festgestellt werden. Zur Ermittlung noch ungeklärter Strukturverhältnisse in der Reihe der Chlorine und Phorbine können diese zwischen Absorption und Konstitution bestehenden Regelmäßigkeiten mit herangezogen werden. Dabei ist es in manchen Fällen möglich, auch die bei den Porphyrinen oder Imido-porphyrinen sich zeigenden Regelmäßigkeiten zwischen Absorption und Konstitution zu verwerten, da viele Chromophore im Porphin- bzw. Imido-porphinsystem die Lichtabsorption in sehr ähnlicher Weise beeinflussen wie im

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima

Nr.[1]	Substanz			I	
		λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴
132	Dibrom-meso-phyllochlorinmethylester	664	6·324		
133	Anhydro-meso-pyrrochlorin	676	6·394	(642	0·591)
134	γ-Formyl-pyrrochlorinmonomethylester	680	5·930		
135	Purpurin-5-dimethylester	690	4·488		
136	Mesopurpurin-7-dimethylester	673	2·543		
137	[2-Desvinyl]-2-carbonsäure-purpurin-7-tetramethylester	694	3·157		
		688	3·273		
138	Oxim des Purpurin *b*-trimethylesters	676	2·750		
139	„Unstabiler" Meso-chlorin-monomethylester	656	4·965	628	0·390
140	„Unstabiler" Chlorin-monomethylester	668	5·943		
141	Mesochlorin-lakton-monomethylester (Diazomethan)	651	5·333	620	0·398
142	Chlorin-lakton-monomethylester (Diazomethan)	664	5·652		
143	1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2-acetyl-porphin-6, 7-dipropionsäuremethylester			633	0·159
144	Diacetyl-deuteroätioporphyrin III			635	0·358
145	1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2-brom-4-äthyl-porphin-6, 7-dipropionsäuremethylester			618	0·235
146	Rhodoporphyrin-XV-γ-carbonsäure-trimethylester (aus Chlorin p_6)			626	0·261
147	Rhodoporphyrin-XV-γ-carbonsäure-trimethylester (aus Pseudochlorin p_6)			628	0·145
148	Phäoporphyrin-a_7-dimethylester			627	0·475
149	Phäoporphyrin-a_7-trimethylester			630	0·328

Chlorin- oder Phorbinsystem der Chlorophyllderivate, eine Tatsache, welche verständlich ist, da die erwähnten Systeme ihrerseits in naher Beziehung zueinander stehen.

Es zeigte sich, daß die Verhältnisse bei den Körpern mit Chlorinsystem bedeutend komplizierter sind als bei denjenigen mit Porphin- bzw. Imido-porphinsystem. Während bei letzteren Systemen auf Grund der Regelmäßigkeiten zwischen Absorption und Konstitution einerseits und Fluorescenz und Konstitution andererseits mit ziemlich

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Körper fort. Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 277, Tabelle 1.

einiger Chlorophyllderivate und Porphyrine in Dioxan.

Ia		II		III		IV		V	
λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴
611	0·447			533	0·759	506	1·391	472	0·414
619	0·655	(575	0·140)	529	0·932	500	1·447		
625	0·658	574	0·158	534	1·321	500	1·378		
632	0·643	(580	0·206)	541	1·269	504	0·888		
622	0·372			535	0·580	500	0·590		
632	0·570			544	0·956	506	0·764	484	0·418
623	0·576			553	0·592	512	1·122		
						493	1·237		
602	0·540	552	0·188	521	0·513	490	1·378		
612	0·642	560	0·236	529	0·943	499	1·353		
						488	1·164		
598	0·630	550	0·223	522	0·641	496	1·344		
608	0·626	556	0·209	528	0·833	498	1·295		
		576	0·801	546	1·368	507	1·076		
		584	0·656	548	0·779	513	1·411		
(592	0·131)	565	0·700	534	1·115	499	1·291		
		574	0·744	543	1·009	506	1·048		
		576	0·607	543	0·836	507	1·148		
		576	0·827	553	1·255	513	1·063		
		576	0·721	545	0·954	507	1·119		

großer Sicherheit fragliche Konstitutionsverhältnisse geklärt werden können und konnten, ist bei den Chlorophyllderivaten bei derartigen Analogieschlüssen mehr Vorsicht geboten, wenn auch in vielen Fällen die Verhältnisse so klar liegen, daß eine Entscheidung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, mitunter mit Bestimmtheit getroffen werden kann[1]).

[1]) Auch auf Grund der Fluorescenzspektren dieser Derivate können, vor allem in Verbindung mit den entsprechenden Absorptionsspektren, in ähnlicher Weise wie bei den Porphyrinen Aussagen über Konstitutionsverhältnisse gemacht werden. Siehe: Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 209; ebenda **177** (1936) 190.

Die genaue Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Lichtabsorption bei diesen Chlorin- bzw. Phorbinsystemen ist nicht nur zur Aufklärung oder Bestätigung der Struktur verschiedener Derivate der Chlorophylle von Bedeutung, sondern zweifellos auch geeignet, als Hilfsmittel zur Lösung anderer Probleme der Chemie und Biologie der Chlorophylle und deren Derivate verwendet zu werden.

Die endgültige Erkenntnis, daß den Chlorophyllderivaten nur zwei Grundsysteme zugehören (Chlorin- und Phorbinsystem), während die Derivate des Chlorophyll *b* und dieses selbst sich nicht im Grundsystem, sondern nur durch eine Formylgruppe in 3-Stellung dieser Systeme von den Körpern der *a*-Reihe unterscheiden, und die daraufhin von H. Fischer[1]) eingeführte neue Nomenklatur haben die Klarheit der strukturellen Beziehungen der einzelnen Chlorophyllderivate zueinander wesentlich gefördert. Es seien zunächst die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Beziehung zwischen Absorption und Konstitution bei den Chlorophyllderivaten, ausgehend von der Absorption eines einfachen Chlorins (Pyrrochlorin), in großen Zügen zusammengestellt, wobei jeweils hinsichtlich näherer Einzelheiten auf die entsprechenden Arbeiten verwiesen wird, in denen die Vergleiche der einzelnen Spektren näher ausgeführt und zahlenmäßig belegt sind. Eine solche Zusammenstellung ist um so mehr notwendig, als die Spektren der Chlorophyllderivate bis jetzt nur in Verbindung mit den Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Porphyrine behandelt worden sind und nun auf Grund neuerer Untersuchungen diese bei den Chlorophyllderivaten noch erweitert und verallgemeinert werden können. Zudem ist ein Überblick über dieselben zur Klärung weiterer Konstitutionsfragen mittels der Absorptionsspektren unerläßlich.

Chlorine.

Den Chlorinen liegt das sogenannte Chlorinsystem zugrunde (Formel 1). In Formel 1 sind in dieses bereits diejenigen Substituenten eingezeichnet, die bei den dem Chlorophyll am nächsten verwandten Chlorinen stets in gleicher Weise vorhanden sind. Die Stellungen, in denen die Substituenten variieren, sind freigelassen und mit Zahlen versehen, wie sie der Nomenklatur entsprechen. Bei der Beschreibung

[1]) Fischer, H., Herrle, K. und Kellermann, H., Liebigs Ann. Chem. 524 (1936) 223.

der verschiedenen Derivate sind dann nur mehr die Substituenten an diesen Stellungen angegeben und ihr Einfluß auf das Absorptionsspektrum des zugrunde liegenden Derivates näher charakterisiert.

Formel 1. (Chlorinsystem).

Befindet sich in Formel 1:

In γ- und 6-Stellung je ein Wasserstoffatom, so liegt ein einfaches Chlorin vor, das *Pyrrochlorin*. Das Absorptionsspektrum ist in Fig. 1 (S. 330) abgebildet[1]). Den Typ der Absorptionskurve bezeichnen wir als „Chlorintyp".

In γ-Stellung ein Wasserstoffatom und in 6-Stellung eine $COOCH_3$-Gruppe, *Rhodochlorin*[2]). Gegenüber dem Absorptionsspektrum des Pyrrochlorins wird durch den Einfluß der $COOCH_3$Gruppe in 6-Stellung der Typ des Spektrums nicht verändert. Die Bandenmaxima werden relativ stark nach Rot verschoben, die Rotbande wird erhöht, ebenso die Bande III. Letztere nur um einen geringen Betrag.

In γ-Stellung eine CH_3-Gruppe und in 6-Stellung ein Wasserstoffatom, *Phyllochlorin*. Der Typ des Spektrums bleibt erhalten („Chlorintyp"), die Bandenmaxima sind gegenüber denen des Absorptionsspektrums des Pyrrochlorins durch den Einfluß der CH_3-Gruppe in γ-Stellung nach Rot verschoben. Die Extinktionen der entsprechen-

---

[1]) Diese Absorptionskurve stellt gleichzeitig ein Beispiel für den „Chlorintyp" dar, ein Absorptionstyp, den sämtliche Chlorine und Phorbine der a-Reihe besitzen. Siehe auch: Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 163, Tabelle 1, Nr. 117. [2]) Bezüglich des Spektrums siehe: Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 162; ebenda **177** (1936) 168.

den Bandenmaxima der beiden Spektren sind jedoch nur wenig verschieden[1]).

In γ-Stellung eine CH_3-Gruppe und in 6-Stellung eine $COOCH_3$-Gruppe, *Chlorin* e_4[2]) bzw. in γ-Stellung eine CH_2COOCH_3- und in 6-Stellung eine $COOCH_3$-Gruppe, *Chlorin* e_6[3]). Die Spektren dieser beiden Chlorine sind sehr ähnlich. Im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Rhodochlorins sind nur geringfügige Unterschiede in Lage und Höhe der Bandenmaxima zu bemerken. Etwas größere Unterschiede zeigen die Rotbanden. Der Einfluß der verschiedenen Substituenten in γ-Stellung bei Anwesenheit der $COOCH_3$-Gruppe in 6-Stellung ist sehr gering[4]). Bemerkenswert ist, daß die Höhe der Rotbande durch Substitution an γ-Stellung verringert wird, woraus eine derartige Substitution erkannt werden kann.

In γ-Stellung eine $COOCH_3$- und in 6-Stellung eine $COOCH_3$-Gruppe, *Chlorin* p_6 bzw. *Pseudochlorin* p_6[5]). Der „Chlorintyp" der Absorptionsspektren der Chlorine bleibt erhalten. Gegenüber dem Absorptionsspektrum des Rhodochlorins ist wieder eine Erniedrigung der Rotbande festzustellen, da eine γ-Substitution vorliegt. Die anderen Bandenmaxima sind nur wenig in ihren Extinktionen verschieden, jedoch lassen sich z. B. Chlorin p_6 und Pseudochlorin p_6 mittels der Absorptionsspektren ohne weiteres unterscheiden.

In sämtlichen Chlorinen können die beiden Wasserstoffatome in 5, 6-Stellung (Formel 1) durch OH-Gruppen ersetzt werden. Die so erhaltenen Chlorine bezeichnet man als *Dioxy-chlorine*. Durch den Einfluß dieser OH-Gruppen werden die Spektren im Typ nicht beeinflußt, die Bandenmaxima gegenüber denjenigen der nicht oxydierten Chlorine nach Rot verschoben[6]). Die Rotbande wird allgemein erniedrigt, während die Bande III der Spektren eine Erhöhung erfährt.

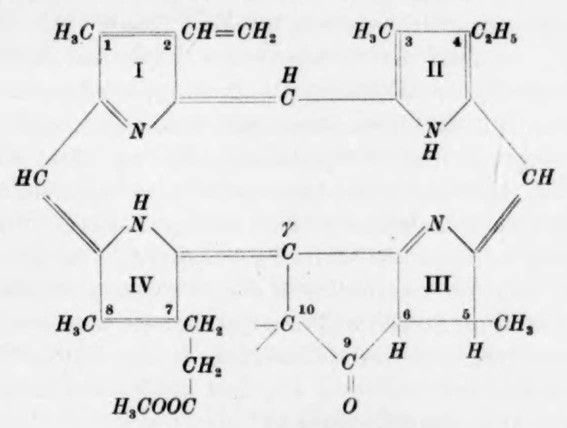
Die Vinylgruppe in 2-Stellung kann bei sämtlichen Chlorinen zur Äthylgruppe hydriert werden und es ergeben sich so die *Meso-chlorine*. Die Absorptionsspektren dieser Meso-chlorine haben alle noch „Chlorintyp", jedoch wird die Anzahl der Banden um eine kleine

[1]) Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 165. [2]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 83, Tabelle 1, Nr. 26. [3]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 83, Tabelle 1, Nr. 27. [4]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 169, Fig. 2. [5]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 173, Fig. 4; ebenda: Tabelle 1, S. 167, Nr. 102 und 103. [6]) Zusammenstellung der Spektren der Dioxy-chlorine siehe: Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 420.

vermehrt[1]), woran man eindeutig erkennen kann, ob ein Meso-Körper vorliegt oder nicht. Die Bandenmaxima werden durchweg nach Blau verlagert und die Rotbande erhöht. Die Erhöhung ist um so geringer (bzw. tritt geringe Erniedrigung auf) je länger die Kohlenstoffkette des Substituenten an γ-Stellung im Chlorinsystem ist. Dadurch kann ebenfalls auf die An- oder Abwesenheit eines Substituenten in γ-Stellung des Chlorinsystems geschlossen werden[2])

Phorbine.

Den Phorbinen liegt das „Phorbinsystem" zugrunde (Formel 2). Es unterscheidet sich vom Chlorinsystem nur dadurch, daß sich zwischen γ- und 6-Stellung ein isocyclischer Ring befindet. In Formel 2 sind ebenso wie beim Chlorinsystem der Formel 1 bereits diejenigen Substituenten eingezeichnet, die bei allen Phorbinen der *a*-Reihe stets in gleicher Weise vorhanden sind. Die Stellungen, in welchen die Substituenten variieren, sind wieder freigelassen.



Formel 2. (Phorbinsystem).

Befinden sich in Formel 2 in 10-Stellung zwei Wasserstoffatome, so ergibt sich die Struktur des *Pyrophäophorbid a*. Dieses unter-

---

[1]) Bezüglich dieser Bande und der Einordnung derselben bei den Absorptionsspektren der Chlorine und Porphyrine verweisen wir auf Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 171. [2]) Über die Regelmäßigkeiten bei der Hydrierung der Vinylgruppe: Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 162; ebenda **174** (1935) 321. Auf die spektrale Veränderung bei der für die Vinylgruppe dieser Systeme charakteristischen Diazoessigesterreaktion (Entstehung einer Cyclopropancarbonsäure an Stelle der Vinylgruppe) sei hier nicht eingegangen. Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 81.

scheidet sich vom Pyrrochlorin nur durch den Äthanonrest (isocyclischer Ring) zwischen γ- und 6-Stellung. Das Absorptionsspektrum dieses Pyrophäophorbid *a* besitzt noch vollkommenen „Chlorintyp“, ein Beweis dafür, daß sich an der Kernstruktur durch den Eintritt des isocyclischen Ringes nichts geändert hat[1]). Die Bandenmaxima des Spektrums sind gegenüber denen des Spektrums des Pyrrochlorins nach Rot verschoben und ihre Extinktionswerte haben sich erhöht, besonders bei der Rotbande und Bande III. Die Bande IV hat sich, wenn auch wenig, erniedrigt. Es wurde gefunden, daß der Einfluß des isocyclischen Ringes auf die Lichtabsorption nicht sehr groß ist, die Veränderung der Lichtabsorption beim Übergang vom Chlorinsystem zum Phorbinsystem also relativ sehr gering und in der Hauptsache nur durch die Anwesenheit der Carbonylgruppe des Pyrophäophorbids in 9-Stellung bedingt ist. Bei Oximierung dieser Carbonylgruppe in 9-Stellung werden die Bandenmaxima teilweise nach Rot und nach Blau verschoben, die Rotbande bleibt an gleicher Stelle[2]). Die Bande III wird stark erniedrigt, während die Rotbande sich durch den Einfluß der so neu vorhandenen chromophoren $C=N$-Gruppe sehr stark erhöht.

Befindet sich in 10-Stellung ein Wasserstoffatom und eine $COOCH_3$-Gruppe, so liegt *Methylphäophorbid a* vor. Sein Absorptionsspektrum ist dem des Pyrophäophorbid *a* so ähnlich, daß beide Spektren sich nahezu decken[3]). Der Einfluß einer $COOCH_3$-Gruppe in 10-Stellung ist demnach kaum zu bemerken. Das Gleiche ist zu beobachten, wenn man weiterhin in die 10-Stellung des Methylphäophorbid *a* formal an Stelle des Wasserstoffatoms eine Acetoxygruppe einführt. Das Spektrum dieses 10-*Acetoxy-methylphäophorbid a* unterscheidet sich nur äußerst wenig von dem des Methylphäophorbid *a*[4]) und dem des Pyrophäophorbid *a*.

Es zeigt sich demnach, daß solche Substituenten am Kohlenstoffatom 10 des Phorbinsystems nur einen sehr geringen Einfluß auf die Lichtabsorption ausüben.

Ebenso wie bei den Chlorinen kann die Vinylgruppe in 2-Stellung der Phorbine hydriert werden. Die so entstehenden *Meso-phorbine*

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 98; ebenda ist auch in Fig. 8, S. 98 der Vergleich des Absorptionsspektrums des Pyrophäophorbid *a* mit den Spektren des Chlorin e_4 und Chlorin e_6 gegeben. [2]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 182, Fig. 9. [3]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 99. [4]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 328, Fig. 3.

haben Absorptionsspektren, deren Bandenmaxima nach Blau verschoben sind. Der Typ der Absorptionskurven wird in keiner Weise verändert („Chlorintyp“)[1]. Die Rotbande wird durch die Hydrierung der Vinylgruppe hier erniedrigt, während sie, wie erwähnt, bei den Chlorinen durch die Hydrierung der Vinylgruppe erhöht wird[2]. An dem spektralen Verhalten bei der Hydrierung der Vinylgruppe ist bei diesen Körpern festzustellen ob ein isocyclischer Ring vorhanden ist, d. h. ob Phorbin- oder Chlorinstruktur vorliegt[3].

Einfluß von Carbonylgruppen.

Carbonylgruppen üben im Porphinsystem einen besonderen Einfluß auf die Lichtabsorption der diesem System zugehörenden Derivate aus. Dabei ist für den Grad der Wirkung ihre Stellung im Porphinsystem von ausschlaggegebender Bedeutung[4]. In gleicher Weise besitzen derartige Gruppen auch im Chlorin- bzw. Phorbinsystem einen hervorragenden Einfluß auf die Lichtabsorption, wobei ebenfalls für die Art der Wirkung maßgebend ist, an welchem Kern dieser Systeme sich diese Carbonylgruppen befinden.

So hat, wie erwähnt, z. B. eine $COOCH_3$-Gruppe in 6-Stellung (siehe Spektren von Pyrrochlorin und Rhodochlorin) des Chlorinsystems nur einen mäßigen Einfluß (Rotverschiebung der Bandenmaxima) auf die Lichtabsorption, vor allem bleibt der „Chlorintyp“ der Absorptionsspektren rein erhalten. Befinden sich in γ- und 6-Stellung je eine $COOCH_3$-Gruppe (Chlorin p_6), so ändert sich der Typ der Absorptionsspektren in keiner Weise. Das Gleiche gilt für die Phorbine. Auch hier hat die Carbonylgruppe in 9-Stellung (im isocyclischen Ring, an Kohlenstoffatom der 6-Stellung haftend, Formel 2) nur einen relativ geringen Einfluß auf die Lichtabsorption (Pyrrochlorin, Pyrophäophorbid *a*). Befinden sich derartige Gruppen am Kohlenstoffatom 10 des Phorbinsystems, so ist ihr Einfluß kaum

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 324; ebenda **178** (1937) 165. [2]) Auf die Beziehungen, die zwischen Vinylgruppe in 2-Stellung und Substitution in γ- bzw. γ- und 6-Stellung im Chlorinsystem bestehen, soll hier nicht eingegangen werden (loc. cit.). [3]) Auch hier soll auf die spektrale Veränderung, hervorgerufen durch die Diazoessigesterreaktion der Vinylgruppe in 2-Stellung, nicht näher eingegangen werden [Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 81]. Desgleichen nicht auf die Wirkung bei vollkommener Entfernung der Vinylgruppe in 2-Stellung, wobei Körper entstehen, deren 2-Stellung unsubstituiert ist [2-Desvinyl-pyrophäophorbid *a*, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167, Tabelle 1, Nr. 100]. [4]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 405; ebenda **177** (1936) 375.

zu bemerken. In keinem Falle tritt eine Typänderung des Spektrums ein, höchstens eine Rotverschiebung und Erhöhung der Maxima.

Dagegen tritt eine Änderung des Typs der Absorptionsspektren auf, wenn in 3-Stellung des Chlorinsystems (Formel 1) an Stelie der Methylgruppe eine Carbonylgruppe in Form einer Formylgruppe eingeführt wird, wobei sämtliche anderen Substituenten im Chlorinsystem jeweils die gleichen bleiben. Diese (3-Desmethyl)-3-formylchlorine werden als Rhodine bezeichnet. Sie sind Abbauprodukte des Chlorophyll *b*.

Rhodine.

Den Typ der Absorptionsspektren dieser Körper haben wir als „Rhodintyp" bezeichnet (Fig. 1). Er ist nur durch die Formylgruppe in 3-Stellung bedingt und läßt sofort erkennen, daß Körper der *b*-Reihe vorliegen. Die Spektren der Chlorine („Chlorintyp") haben im Sichtbaren fünf, die der Mesochlorine sechs Banden. Die Spektren der Rhodine („Rhodintyp") haben im Sichtbaren nur vier Banden.

Jedem Chlorin entspricht ein Rhodin, das die gleichen Substituenten trägt wie das zugrunde liegende Chlorin mit dem Unterschied, daß sich in 3-Stellung an Stelle der Methyl- eine Formylgruppe befindet. Innerhalb dieser Rhodinreihe sind nun ganz ähnliche spektrale Veränderungen bei der Einführung verschiedener Substituenten z. B. an γ- oder 6-Stellung zu beobachten wie innerhalb der Chlorinreihe. So entspricht z. B. der großen Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von Rho-

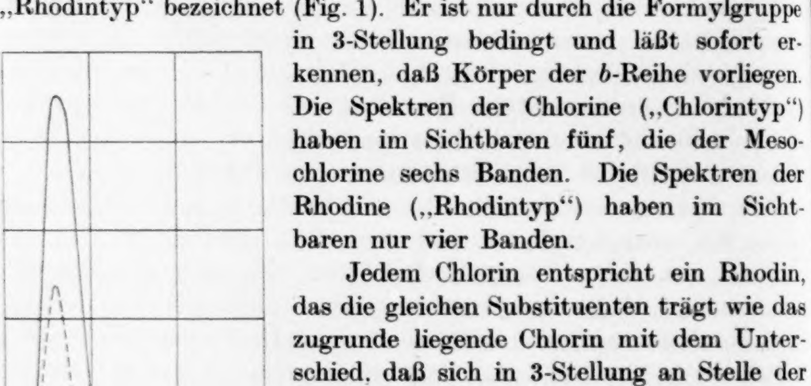
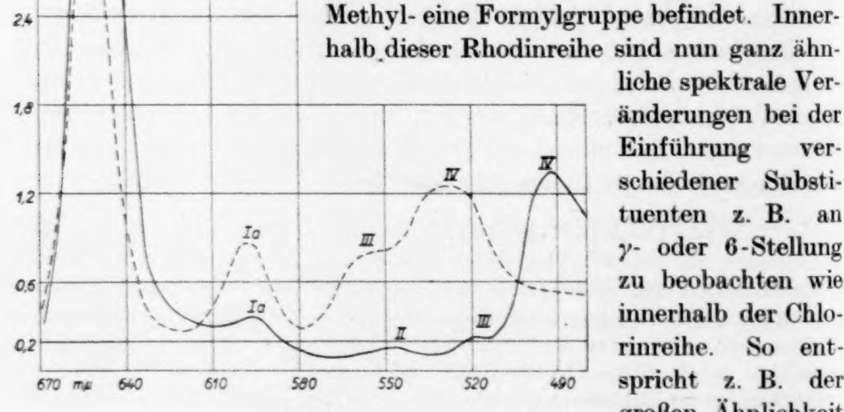



Fig. 1.
——— Pyrrochlorin (Beispiel für „Chlorintyp").
- - - - - Pyrophäophorbid *b* (Beispiel für „Rhodintyp").

din g_7 und Rhodin g_5[1]) innerhalb der Rhodinreihe eine ebensolche Ähnlichkeit der Spektren von Chlorin e_6 und Chlorin e_4[2]) in der Chlorinreihe. Beim Vergleich der Spektren von Rhodin g_5 und Rhodin g_3 zeigen sich ganz ähnliche Unterschiede[3]), wie sie ihrerseits zwischen den Spektren von Chlorin e_4 und Phyllochlorin bestehen.

Daraus aber folgt, daß die Formylgruppe in 3-Stellung die Wirkung der anderen chromophoren Gruppen im Chlorinsystem nicht besonders beeinflußt. Selbstverständlich wird durch keine dieser hinzutretenden Gruppen der Typ der Absorptionsspektren verändert. Alle diese Rhodine haben Absorptionsspektren mit „Rhodintyp". Auch hier bei den Rhodinen kann daher wie bei den Chlorinen an Hand der Absorptionsspektren die Anwesenheit bestimmter Gruppen aus der durch sie bewirkten gleichartigen Veränderung der Absorption festgestellt werden.

Die Phorbide der *b*-Reihe sind Rhodine, welche in γ- und 6-Stellung einen isocyclischen Ring tragen. Für die spektralen Veränderungen, die durch die Substitution an diesem isocyclischen Ring der Körper der *b*-Reihe hervorgerufen werden, gelten die gleichen Regelmäßigkeiten, wie sie bei den Phorbiden der *a*-Reihe bestehen, die sich von denen der *b*-Reihe nur durch die Methylgruppe an Stelle der Formylgruppe in 3-Stellung des Phorbinsystems unterscheiden. Die Parallelität zwischen beiden Reihen zeigt sich hier z. B. schon darin, daß der Unterschied der Absorptionsspektren von Pyrophäophorbid *b* und Methylphäophorbid *b* nur außerordentlich klein ist[4]), in vollkommener Analogie zu dem ganz geringen Unterschied in der Absorption zwischen Pyrophäophorbid *a* und Methylphäophorbid *a*. Die chromophore Wirkung der verschiedenartigen Substituenten im Phorbinsystem bleibt also durch diese Formylgruppe in 3-Stellung nahezu unberührt. Alle Spektren der Phorbide der *b*-Reihe haben notwendigerweise den ihnen zukommenden „Rhodintyp" (wie die Rhodine), so wie die Phorbide der *a*-Reihe den ihnen gemäßen „Chlorintyp" (der Chlorine) zeigen.

Daß tatsächlich nur die Carbonylgruppe der Formylgruppe in 3-Stellung die große Veränderung der Spektren der Rhodine bzw. Phorbine der *b*-Reihe gegenüber denen der Chlorine bzw. Phorbine der *a*-Reihe hervorruft, geht daraus hervor, daß bei Oximierung der

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 333, Fig. 6. [2]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 98, Fig. 8. [3]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 436, Fig. 15. [4]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 328, Fig. 3.

Formylgruppe der Typ der Absorptionsspektren der Oxime dem „Chlorintyp" wieder sehr ähnlich wird[1]). Daß die Spektren der Oxime nicht vollkommenen „Chlorintyp" besitzen, ist verständlich, da auch die $C=N$-Gruppe der Oxime hier einen, wenn auch geringeren, chromophoren Einfluß ausübt. Eindeutiger noch ist dies aus dem Vergleich der Absorptionsspektren von Methylphäophorbid b_7 und Methylphäophorbid *a* ersichtlich[2]). Diese beiden Körper unterscheiden sich nur dadurch, daß Methylphäophorbid b_7 eine $COOCH_3$-Gruppe in 3-Stellung besitzt, während Methylphäophorbid *a* an dieser Stelle eine Methylgruppe trägt. Durch diese $COOCH_3$-Gruppe tritt an Stelle des „Chlorintyp" des Spektrums von Methylphäophorbid *a* der „Rhodintyp" des Spektrums von Methylphäophorbid b_7. Es ist also schon die Carbonylgruppe der $COOCH_3$-Gruppe in 3-Stellung imstande „Rhodintyp" hervorzurufen, während sie in 6-Stellung, wie oben gezeigt, dazu in keiner Weise befähigt ist. Gleichfalls nicht, wenn eine derartige Gruppe sich am Kohlenstoffatom 10 des Phorbinsystems bzw. an der γ-Methinbrücke und in 6-Stellung des Chlorinsystems befindet.

Daraus und aus der trotz ihrer Unterschiede vorhandenen Ähnlichkeit der Spektren der Chlorine und der Rhodine einerseits, der Phäophorbide der *a*-Reihe und der *b*-Reihe andererseits[3]) konnte auf spektroskopischem Wege bestätigt werden, daß den Körpern der *b*-Reihe das gleiche Grundgerüst zukommen muß wie den Körpern der *a*-Reihe und nur die chromophore Wirkung der Carbonylgruppen in 3-Stellung die Typveränderung hervorruft (Fig. 1). Auf die Regelmäßigkeiten, die beim Vergleich der Spektren der entsprechenden Chlorine und Rhodine hinsichtlich der Verschiebung der Bandenmaxima und der Veränderung der molaren Extinktionskoeffizienten, hervorgerufen durch verschiedenartige Gruppen, sich zeigen, soll hier nicht eingegangen werden, da sie aus den angeführten Arbeiten zu ersehen sind. Es sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß sich schon beim Vergleich der Absorptionsspektren von Methylphäophorbid *a* und *b* zeigt, daß die Bandenmaxima sich so ergänzen, daß praktisch über das ganze sichtbare Spektrum Absorption besteht in gleicher Weise wie bei dem aus Chlorophyll *a* und *b* bestehenden „natürlichen"

---

[1]) Siehe Absorptionskurven von Rhodin-g_7-trimethylester und Rhodin-g_7-trimethylester-oxim, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 106, Fig. 11. [2]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 178, Fig. 6. [3]) Siehe z. B. Fig. 3 der Arbeit: Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 328.

Chlorophyll[1]). Auf Grund der Absorption von Chlorophyll *a* und *b* haben schon R. Willstätter und A. Stoll auf die pflanzenphysiologische Bedeutung dieser Tatsache hingewiesen, und es mag vielleicht für die Aufklärung des Assimilationsvorganges einmal von Bedeutung sein zu wissen, durch welche Gruppen im Phorbinsystem des Chlorophylls die Veränderung der Lichtabsorption bzw. der Fluorescenz hervorgerufen wird und durch welche Gruppen die hohe Extinktion der Rotbande bedingt ist[2]).

Purpurine.

Den Purpurinen liegt das Chlorinsystem (Formel 1) zugrunde. Im Falle des Purpurin 18 befindet sich zwischen γ- und 6-Stellung ein anhydridischer Ring. Für Purpurin 7 diskutierte J. B. Conant[3]) eine Formel, die an γ-Stellung einen, eine Carbonylgruppe enthaltenden, Glyoxylsäurerest vorsieht, während neuerdings von H. Fischer und W. Lautsch[4]) eine Hydrofuran ähnliche Ringstruktur zwischen γ- und 6-Stellung allgemein für sämtliche Purpurine angemommen wird.

Fest steht die Konstitution des Purpurin 18. Fügt man zwischen γ- und 6-Stellung der Formel 1 eine $CO-O-CO$-Gruppe (anhydridischer Ring) ein, so ergibt sich dessen Strukturformel. Durch diese Carbonylgruppen des anhydridischen Ringes wird das Spektrum stark verändert. Der Typ des Spektrums ist zwar noch dem „Chlorintyp“ verwandt, jedoch ist Bande III außerordentlich erhöht (ebenso die Rotbande, jedoch weniger stark) und Bande IV erniedrigt, so daß gegenüber dem „Chlorintyp“, bei dem Bande III niedriger ist als Bande IV, das Verhältnis der Intensitäten dieser beiden Banden umgekehrt erscheint[5]). Diese Tatsache ist besonders charakteristisch für sämtliche Purpurinspektren, auf die erst weiter unten noch näher eingegangen wird.

Um die Wirkung von Carbonylgruppen an γ- bzw. 6-Stellung des Chlorinsystems noch näher zu untersuchen, haben wir nun neuer-

[1]) Winterstein, A. und Stein, G., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **220** (1933) 268. [2]) Den Einfluß des Phytols auf die Lichtabsorption im Phäophytin *a* haben wir bereits beschrieben [Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 408], ebenso den Einfluß des Magnesiums im Methylchlorophyllid *a* [Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 92]. Mit weiteren Untersuchungen in dieser Richtung sind wir beschäftigt. [3]) Conant, J. B., Hyde, J. F., Moyer, W. W. und Dietz, E. M., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 367. [4]) Fischer, H. und Lautsch, W., Liebigs Ann. Chem. **528** (1937) 251. [5]) Siehe Absorptionsspektrum des Chlorin p_6 und Purpurin 18, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 176, Fig. 5.

dings die Absorption des γ-Formyl-pyrrochlorin-monomethylesters bestimmt, dessen Strukturformel sich ergibt, wenn man in die Formel 1 an die γ-Stellung eine Formylgruppe und an 6-Stellung ein Wasserstoffatom einfügt.

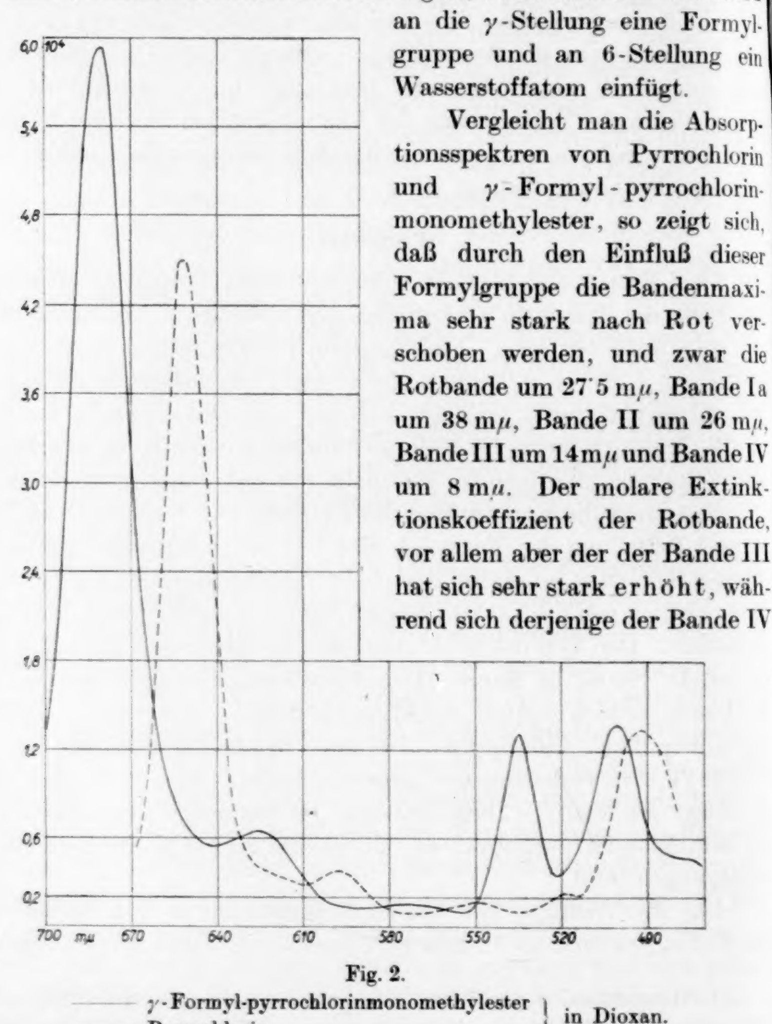


Fig. 2.

——— γ-Formyl-pyrrochlorinmonomethylester } in Dioxan.
– – – – – Pyrrochlorin

Vergleicht man die Absorptionsspektren von Pyrrochlorin und γ-Formyl-pyrrochlorin-monomethylester, so zeigt sich, daß durch den Einfluß dieser Formylgruppe die Bandenmaxima sehr stark nach **Rot** verschoben werden, und zwar die Rotbande um 27·5 mμ, Bande Ia um 38 mμ, Bande II um 26 mμ, Bande III um 14 mμ und Bande IV um 8 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Rotbande, vor allem aber der der Bande III hat sich sehr stark **erhöht**, während sich derjenige der Bande IV kaum verändert hat (Fig. 2). Der Typ des Spektrums entspricht dem „Chlorintyp", jedoch sind durch die Erhöhung der Bande III die Intensitäten der Banden III und IV bereits so modifiziert, daß man auf Grund des Spektrums das γ-Formyl-pyrrochlorin als ein „Purpurin" ansprechen könnte.

Die Anwesenheit einer „echten“ Carbonylgruppe an γ-Stellung drückt sich demnach im Absorptionsspektrum sehr stark aus[1]).

Wir haben weiterhin die Absorption des Anhydro-meso-pyrrochlorin-monomethylesters bestimmt, der so zustande kommt, daß die Propionsäuregruppe des Meso-pyrrochlorins in 7-Stellung mit dem Wasserstoffatom in γ-Stellung ein Anhydrid bildet. Es befindet sich also in diesem Körper zwischen γ- und 7-Stellung (siehe Formel 1) ein isocyclischer Sechsring derart, daß eine Carbonylgruppe in diesem Ring sich am

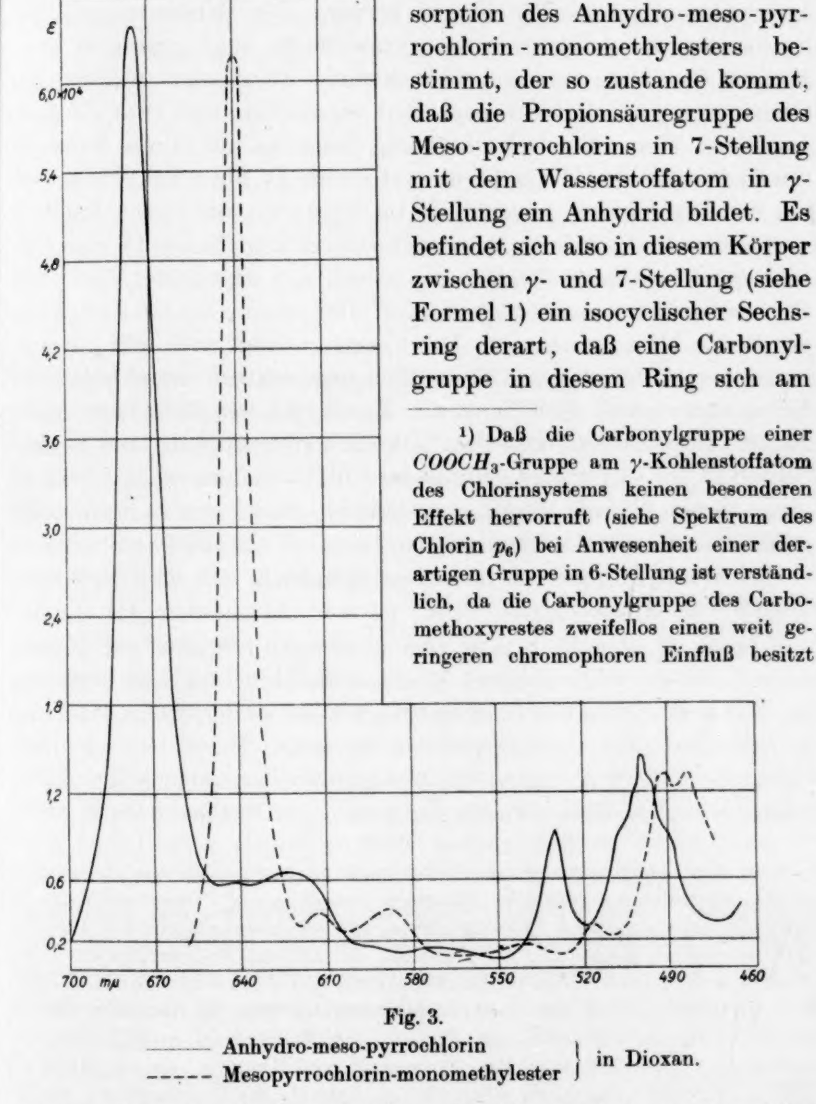


Fig. 3.

——— Anhydro-meso-pyrrochlorin
– – – – Mesopyrrochlorin-monomethylester } in Dioxan.

[1]) Daß die Carbonylgruppe einer $COOCH_3$-Gruppe am γ-Kohlenstoffatom des Chlorinsystems keinen besonderen Effekt hervorruft (siehe Spektrum des Chlorin p_6) bei Anwesenheit einer derartigen Gruppe in 6-Stellung ist verständlich, da die Carbonylgruppe des Carbomethoxyrestes zweifellos einen weit geringeren chromophoren Einfluß besitzt als die „echte“ Carbonylgruppe eines Formylrestes oder Acetylrestes. Das gleiche wurde auch in der Porphyrinreihe festgestellt [Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 122].

γ-Kohlenstoffatom befindet[1]. Die Wirkung dieser Carbonylgruppe auf die Lichtabsorption geht aus dem Vergleich der Absorptionsspektren des Meso-pyrrochlorin-monomethylesters und des Anhydromeso-pyrrochlorins (Fig. 3) hervor. Die Bandenmaxima des Spektrums des Anhydro-meso-pyrrochlorins sind gegenüber denjenigen des Meso-pyrrochlorin-spektrums durch den Einfluß der Carbonylgruppe sehr stark nach Rot verschoben, und zwar die Rotbande um 36 mμ, Bande I um 30 mμ, Bande Ia um 31 mμ, Bande II um 34 mμ, Bande III um 11 mμ und Bande IV um 8 mμ. Da es sich um ein Meso-chlorin handelt, ist im Spektrum die kleine Bande I vorhanden, und wie beim Meso-pyrrochlorin zeigt Bande IV eine Aufspaltung in mehrere Banden, die jedoch nur angedeutet sind. Die Rotbande ist etwas erhöht (um $0{\cdot}236 \cdot 10^4$), ebenso hat die Extinktion der Bande III zugenommen. Das Spektrum zeigt noch sehr gut ausgeprägten „Chlorintyp". Der für Purpurinspektren charakteristische Intensitätswechsel (Erhöhung der Bande III bei Erniedrigung der Bande IV) ist nicht zu bemerken. Die Carbonylgruppe im isocyclischen Sechsring am γ-Kohlenstoffatom des Chlorinsystems ist demnach in ihrer chromophoren Wirkung wesentlich abgeschwächt. Diese ist größer als die der Carbonylgruppe einer an γ-Stellung befindlichen Carbomethoxygruppe, wie aus dem Vergleich mit dem Spektrum des Chlorin p_6 hervorgeht.

Beim Pyridinabbau von freiem Chlorin *e* wurde ein Körper isoliert, der ein Chlorin-lakton-Gemisch darstellt, das sehr beständig ist. Beim Verestern mit Diazomethan erweist es sich als unstabil und es entstehen zwei neue Körper, ein Purpurin (Purpurin 5) und ein Chlorinester[2]. Für diesen Chlorin-lakton-monomethylester stehen folgende zwei Strukturformeln zur Diskussion (Formel 3a und 3b)[3].

---

[1]) Diese Anhydridbildung ist vollkommen analog der bei den Porphyrinen zu den sogenannten künstlichen „Rhodinen". Auch in der Porphyrinreihe ist die Wirkung einer derartigen Carbonylgruppe am γ-Kohlenstoffatom des Porphinsystems nicht so ausgeprägt. Die Rotbande des Absorptionsspektrums des Mesorhodins ist z. B. erhöht und die Bandenmaxima sind allgemein relativ stark nach Rot verschoben, jedoch tritt keinerlei Änderung des Typs des Spektrums auf [Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 292, Fig. 4]. [2]) FISCHER, H. und BAUER, K., Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 265. FISCHER, H. und KAHR, K., ebenda **531** (1937) 209. [3]) Formel 3a und 3b geben nur den Kern III des Chlorinsystems wieder. Wird dieser an Stelle des Kernes III in die Formel 1 eingefügt, so ergibt sich die gesamte Strukturformel des Chlorin-lakton-monomethylesters, der nach Formel 3a als ein Pyrrochlorin-γ-carbonsäure-6-lakton-ester bezeichnet werden kann.

3a.

3b.

3c.

Wir haben die Absorption dieses Körpers bestimmt. Vergleicht man das Absorptionsspektrum dieses Chlorin-lakton-monomethylesters mit dem des Pyrrochlorins, so zeigt sich, daß die Bandenmaxima durchweg nach Rot verschoben sind, und zwar das der Rotbande um 11 mμ, Bande Ia um 11 mμ, Bande II um 8 mμ, Bande III um 8 mμ und Bande IV um 6 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Rotbande hat sich erhöht (um $1{\cdot}144 \cdot 10^4$) und ebenso der der Bande III, während sich der der Bande IV praktisch nicht verändert hat. Das Spektrum hat reinen „Chlorintyp" (Fig. 4), ein Intensitätswechsel der Banden III und IV ist nicht zu bemerken.

Eine völlig einwandfreie Vergleichsmöglichkeit fehlt hier zunächst, da die Wirkung einer derartigen $C{-}O{-}C$-Bindung im Chlorinsystem an 6-Stellung nicht bekannt ist. Man ist daher auf eine Abschätzung ihrer Wirkung durch Vergleich mit der Wirkung von OH-Gruppen an dieser Stelle (Dioxy-chlorine) angewiesen. Genauer kann diese jedoch durch Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des „unstabilen" Chlorins erfaßt werden. Indessen erscheint auf Grund der aus den Absorptionsspektren möglichen Schlüsse für den Chlorin-lakton-monomethylester die Formulierung nach Formel 3b wahrscheinlicher aus folgenden Gründen[1]). Die Rotverschiebung der Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Chlorin-lakton-monomethylesters gegenüber den entsprechenden des zugrunde liegenden Pyrrochlorins ist viel geringer als die Rotver-

[1]) Auf Grund der chemischen Eigenschaften wird von H. FISCHER und K. KAHR der Formulierung 3a der Vorzug gegeben (loc. cit.).

schiebung, welche bei Vorhandensein einer derartigen Carbonylgruppe am γ-Kohlenstoffatom des Chlorinsystems ganz allgemein stattfindet. Es sei dabei auf den Vergleich der Absorptionsspektren des Anhydro-meso-pyrrochlorins mit dem des Meso-pyrrochlorins und auf denselben der Spektren des Purpurin 18 und des Pyrrochlorins verwiesen. Die Formulierung nach Formel 3a ist der des Purpurin 18, dessen Strukturformel einwandfrei feststeht, sehr ähnlich und nach dieser müßte beim Vergleich des Spektrums des Chlorin-lakton-monomethylesters mit dem des Pyrrochlorins eine viel größere Rotverschiebung, vor allem aber ein Intensitätswechsel zu beobachten sein, wie wir ihn beim Purpurin 18 (bzw. schon γ-Formyl-pyrrochlorin) näher beschrieben haben. Gegen Formel 3a spricht ferner die außerordentliche Ähnlichkeit des Spektrums des Chlorin-lakton-monomethylesters mit dem des „unstabilen" Chlorins, worauf weiter unten noch näher eingegangen wird. Es ist außerdem sehr unwahrscheinlich, daß die

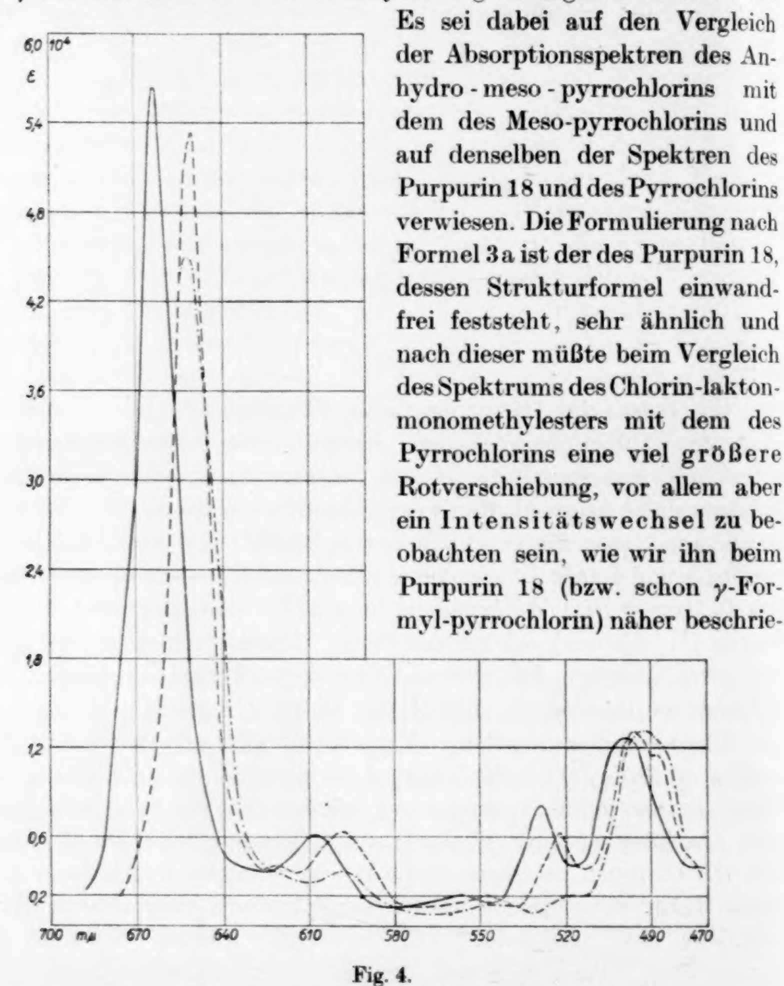


Fig. 4.

——— Chlorin-lakton-monomethylester (Diazomethan)
- - - - - Mesochlorin-lakton-monomethylester (Diazomethan)
-·-·-· Pyrrochlorin
} in Dioxan.

chromophore Wirkung dieser Carbonylgruppe der Formel 3a durch das Sauerstoffatom der angrenzenden Sauerstoffbrücke herabgesetzt werden könnte. Formel 3a besitzt demnach von diesem Standpunkt aus wenig Wahrscheinlichkeit. Mit der Formulierung 3b stimmen die spektralen Vergleiche gut überein, ebenso würde eine Formulierung 3c damit in Einklang stehen, wenn diese hier zulässig wäre[1]).

In gleicher Weise wie beim Pyridinabbau von freiem Chlorin *e* entsteht bei diesem Abbau aus freiem Meso-chlorin *e* der Meso-chlorin-lakton-monomethylester, dessen Absorption wir ebenfalls bestimmt haben. Die Absorptionskurve besitzt wieder vollkommenen „Chlorintyp". Da ein Meso-Körper vorliegt, erscheint wieder die kleine Bande I, und Bande IV ist aufgespalten (Fig. 4). Gegenüber dem Spektrum des Chlorin-lakton-monomethylesters sind, wie zu erwarten, die Bandenmaxima nach Blau verschoben, und zwar das der Rotbande um 13 mμ, Bande Ia um 10 mμ, Bande II um 6 mμ, Bande III um 6 mμ und Bande IV um 2 mμ. Der Extinktionskoeffizient der Rotbande hat sich erniedrigt, wodurch wieder zum Ausdruck kommt, daß zwischen γ- und 6-Stellung sich ein Ring befindet. Denn allgemein findet bei der Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung des Chlorinsystems eine Erniedrigung der Rotbande statt, wenn zwischen γ- und 6-Stellung ein irgendwie gestalteter Ring vorhanden ist.

Der Vergleich des Absorptionsspektrums des Meso-chlorin-lakton-monomethylesters mit dem des Meso-pyrrochlorin-monomethylesters zeigt, daß die Bandenmaxima nach Rot verschoben sind, und zwar um den gleichen relativ geringen Betrag, wie dies beim Vergleich des Absorptionsspektrums des Chlorin-lakton-monomethylesters mit dem des Pyrrochlorins beobachtet wird. Die Rotbande wird um 11 mμ, Bande I um 8 mμ, Bande Ia um 10 mμ, Bande II um 9 mμ, Bande III um 4 mμ und Bande IV um 4 mμ nach Rot verschoben.

Es zeigen sich also im Spektrum des Meso-chlorin-lakton-monomethylesters die gleichen Erscheinungen wie im Spektrum des Chlorin-lakton-monomethylesters und auch diese Tatsache spricht zunächst gegen die Formulierung 3a für diesen Körper.

In diesem Zusammenhang ist die Absorption der sogenannten „unstabilen" Chlorine von besonderer Bedeutung. Sie treten bei der

---

[1]) Ein Körper dieser Konstitution entsteht nach H. Fischer und K. Kahr (loc. cit.) bei der pyrogenen Decarboxylierung von freiem Pseudochlorin p_6.

von J. B. Conant[1]) aufgefundenen Purpurinreaktion (Abbau von Phäophorbid *a* mit propylalkoholischem Kali) auf, sind unbeständig und gehen leicht in Purpurine über. Dabei tritt eine Änderung der optischen Aktivität auf, Phäophorbid ist linksdrehend, die Purpurine sind sämtlich rechtsdrehend. Durch Oxydation von Phäophorbid *a* mit Pyridin-Permanganat gelang es H. Fischer und K. Kahr[2]), das „unstabile“ Chlorin in guter Ausbeute zu erhalten, das unter diesen Umständen stabil ist und nicht in Purpurin 18 übergeht. Diesem „unstabilen“ Chlorin kann nur eine Formulierung mit angegliedertem Ring zugeschrieben werden gemäß Formel 4a oder 4b[3]).

4a.

4b.

Dabei bleibt lediglich die Stellung der *OH*-Gruppe fraglich. Sie kann sich entweder in 10-Stellung (Formel 4a) oder an Kohlenstoffatom 6 des Chlorinsystems befinden (Formel 4b).

Nach den bis jetzt bekannten Regelmäßigkeiten in der Beziehung zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei den Dioxychlorinen einerseits und den Phäophorbiden der *a*-Reihe andererseits im Vergleich zu den entsprechenden zugrunde liegenden Chlorinen läßt sich eine Entscheidung über die Stellung der *OH*-Gruppe auf spektroskopischem Wege hier nicht treffen. Dazu sind die Effekte dieser *OH*-Gruppe in ihrer Wirkung auf die Rotbande wie auch auf Bande III der Spektren viel zu gering, vor allem bei Anwesenheit einer Carbonylgruppe am Kohlenstoffatom 6. Dennoch ist die Kenntnis der Beeinflussung der Lichtabsorption durch einen derartigen Ring zwischen γ- und 6-Stellung (Formel 4a) für die Konstitutions-

[1]) J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 362. [2]) Fischer, H. und Kahr, K., Liebigs Ann. Chem. **531** (1937) 209. [3]) Auch hier wurde in Formel 4a und 4b nur der Kern III mit angegliederter Ringstruktur zwischen γ- und 6-Stellung wiedergegeben. Wird er in Formel 1 an Stelle des Kernes III eingefügt, so ergibt sich die Strukturformel des „unstabilen“ Chlorins, da die Substituenten der anderen Kerne stets die gleichen sind.

ermittlung des Chlorin-lakton-monomethylesters und der Purpurine allgemein von beträchtlichem Interesse.

Das Absorptionsspektrum des „unstabilen" Chlorin-monomethylesters hat reinen „Chlorintyp". Im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Pyrrochlorins, das diesen Ring zwischen γ- und 6-Stellung nicht besitzt, sondern nur an γ- und 6-Stellung ein Wasserstoffatom, sind die Bandenmaxima des Spektrums des „unstabilen" Chlorins nach Rot verschoben, und zwar das der Rotbande um 15 mμ, Bande Ia um 5 mμ, Bande II um 12 mμ, Bande III um 9 mμ und Bande IV um 7 mμ. Die Extinktion der Rotbande hat sich erhöht (um $0·670 \cdot 10^4$), ebenso die der Bande III.

Durch den Einbau des in Formel 4a oder 4b angegebenen Ringsystems zwischen γ- und 6-Stellung zum „unstabilen" Chlorin erfährt das Spektrum des Pyrrochlorins eine Veränderung, die vollkommen mit den bisher beobachteten spektralen Regelmäßigkeiten beim Einbau verschiedener Gruppen an diesen Stellungen des Chlorinsystems übereinstimmt.

Beim Vergleich der Absorptionsspektren des „unstabilen" Chlorins und des Pyrophäophorbid *a* bzw. Methylphäophorbid *a* zeigt sich eine auffallende Ähnlichkeit, die noch besonders deutlich wird, wenn man jene spektralen Veränderungen miteinander vergleicht, welche das Spektrum des Pyrrochlorins erfährt, wenn einerseits in dessen γ- oder 6-Stellung formal der in Formel 4a angegebene Ring eingeführt wird, zum „unstabilen" Chlorin, andererseits ein Äthanonrest (isocyclischer Ring, siehe Formel 2) zum Pyrophäophorbid *a*. Der Vergleich der Spektren ist in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2. Lage der Bandenmaxima und molare Extinktionskoeffizienten von: I = Pyrophäophorbid *a*; II = Pyrrochlorin; III = „unstabiles" Chlorin.

			Ia		II		III		IV	
	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
I	667·5	5·178	609	0·772	559	0·282	535·5	0·940	507	1·180
II	652·5	4·508	597	0·364	548	0·147	520	0·200	492	1·342
III	668	5·943	612	0·642	560	0·236	529	0·943	499	1·353

Es zeigt sich, daß die Rotverschiebung der Rotbande des „unstabilen" Chlorins sowie des Pyrophäophorbid *a* gegenüber der Lage der Rotbande des Pyrrochlorins nahezu gleich ist (344 cm^{-1} bzw. 356 cm^{-1}). Ebenso sind die Rotverschiebungen der Banden Ia

(330 cm^{-1} bzw. 411 cm^{-1}) und Banden II (359 cm^{-1} bzw 391 cm^{-1}) dieser beiden Verbindungen gegenüber den entsprechenden Banden des Pyrrochlorinspektrums sehr ähnlich, während die Banden III und IV sich nicht so einheitlich verhalten. Auch in der Erhöhung der Extinktionen der Bandenmaxima dieser beiden Verbindungen gegenüber jenen des Spektrums des Pyrrochlorins ist ziemlich große Ähnlichkeit vorhanden.

Daraus geht hervor, daß der chromophore Einfluß der am Kohlenstoffatom 10 (Formel 4a) gebundenen OH- und $COOCH_3$-Gruppe sehr gering ist und ebenso der des Sauerstoffatoms zwischen den Kohlenstoffatomen 10 und 9 des Ringes, während die Rotverschiebung, in ähnlicher Weise wie beim Pyrophäophorbid *a* bzw. Methylphäophorbid *a*, in der Hauptsache durch die Carbonylgruppe des Ringes zwischen γ- und 6-Stellung hervorgerufen wird. Dies steht wieder in vollkommener Übereinstimmung mit den bis jetzt schon vielfach beobachteten Regelmäßigkeiten in den Spektren dieser Derivate, die besagen, daß Substitution an Kohlenstoffatom 10 sich im Spektrum nur sehr gering (meist gar nicht) ausdrückt.

Hält man weiterhin das Absorptionsspektrum des „unstabilen" Chlorins neben das des weiter oben erwähnten Chlorin-lakton-monomethylesters, so zeigt sich, daß beide Spektren außerordentlich ähnlich sind. Die Bandenmaxima des Spektrums des Chlorin-laktonmonomethylesters sind gegenüber den entsprechenden des „unstabilen" Chlorins etwas nach Blau verschoben, und zwar Rotbande, Bande Ia und Bande II um je 4 mμ, Bande III und IV um 1 mμ. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima sind mit Ausnahme derjenigen der Rotbanden praktisch gleich.

Diese Tatsache spricht vor allem dafür, daß beim Chlorin-laktonmonomethylester die dem „unstabilen" Chlorin ähnlichere Struktur der Formel 3b vorliegt und nicht die der Formel 3a, welche, wie erwähnt, einen Spektraltyp erwarten läßt, der dem der Purpurine ähnlich ist.

Wir haben weiterhin die Absorption des „unstabilen" Mesochlorin-monomethylesters bestimmt, der sich vom beschriebenen „unstabilen" Chlorin nur durch die Hydrierung der Vinylgruppe in 2-Stellung unterscheidet. Seine Absorptionskurve zeigt wieder „Chlorintyp", die Bandenmaxima sind, wie zu erwarten, nach Blau verschoben (Fig. 5). Die Rotbande hat sich gegenüber der des nicht hydrierten „unstabilen" Chlorins erniedrigt, ein Beweis,

daß sich ein Ring zwischen γ- und 6-Stellung befindet. Ebenso tritt die kleine Bande I im Spektrum auf und eine Aufspaltung der Bande IV, wie dies bei allen Meso-Chlorinen der Fall ist.

Bei Betrachtung der Spektren des Meso-chlorin-lakton-mono-methylesters und des „unstabilen" Meso-chlorin-monomethylesters zeigt sich wieder die gleiche große Ähnlichkeit wie beim Vergleich der entsprechenden Derivate, deren Vinylgruppe nicht hydriert ist. Daraus folgt, daß auch hier durch die Vinylgruppe keine Komplikation eintritt und diese die Wirkung der anderen chromophoren Gruppen auf die Lichtabsorption nicht beeinflußt, entsprechend den allgemein beobachteten Regeln.

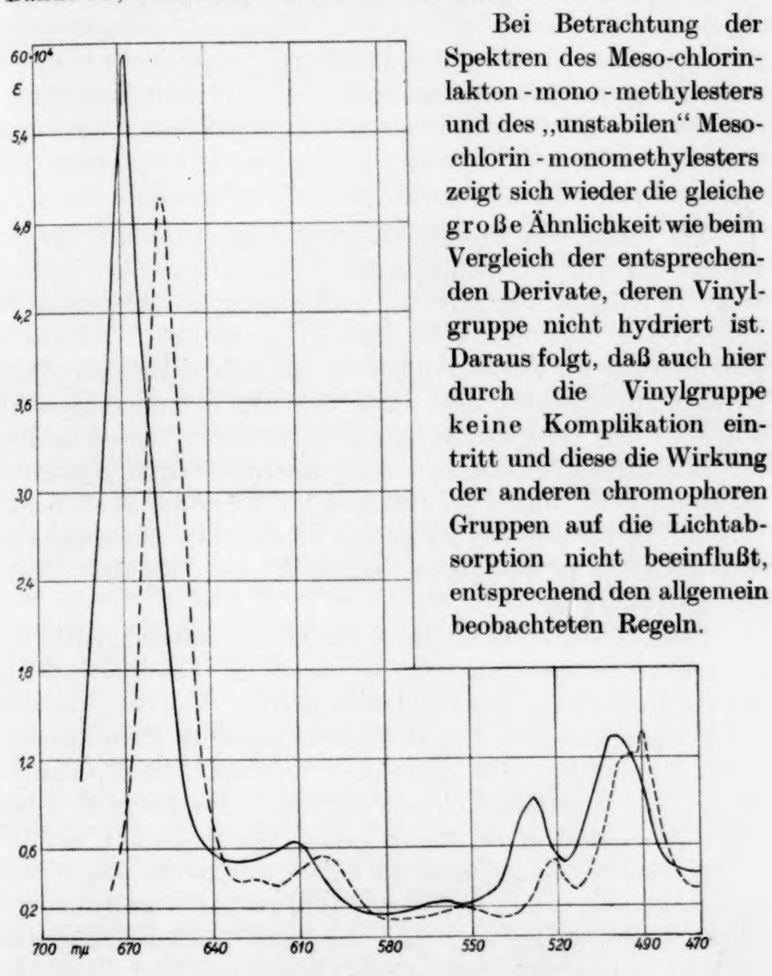


Fig. 5.

——— „Unstabiler" Chlorin-monomethylester } in Dioxan.
- - - - „Unstabiler" Meso-chlorin-monomethylester } in Dioxan.

Wie erwähnt, entsteht beim Verestern des Chlorin-lakton-Gemisches neben dem Chlorin-lakton-monomethylester (Formel 3b) ein Purpurin, das Purpurin 5. Für dieses Purpurin 5 werden

von H. Fischer und K. Kahr[1]) folgende zwei Formeln diskutiert (Formel 5a bzw. 5b)[2]).

γ, N, C, III, H, ^{10}C, ^{6}, ^{5}, CH_3, H, O, H, $COOCH_3$

5a.

γ, N, C, III, $O=C-H$, ^{6}, ^{5}, CH_3, H_3COOC, H, H

5b.

Die chemischen Eigenschaften lassen zunächst der Formel 5a für das Purpurin den Vorzug geben, da es bis jetzt nicht gelang, ein Oxim zu erhalten, das nach der Formulierung 5b in gleicher Weise zu erwarten wäre, wie beim γ-Formyl-pyrrochlorin[3]). Denn nach Formulierung 5b würde Purpurin 5 ein 6-Carbomethoxy-γ-formyl-pyrrochlorin darstellen und würde sich vom γ-Formyl-pyrrochlorin nur durch die Carbomethoxygruppe in 6-Stellung unterscheiden.

Das Absorptionsspektrum des Purpurin 5 besitzt „Chlorintyp", der jedoch so modifiziert ist, daß die Bande III höher ist als Bande IV (Fig. 6). Es ist also hier der bereits beschriebene Intensitätswechsel dieser Banden zu beobachten, wie er für die Purpurine allgemein charakteristisch ist.

Dieser Intensitätswechsel ist besonders auffallend und es sei nochmals hervorgehoben, daß er weder im Absorptionsspektrum des Chlorin-lakton-monomethylesters noch in dem des „unstabilen" Chlorins eintritt. Diese Tatsache spricht gegen die Formulierung 5a, da die Formulierung des „unstabilen" Chlorins (Formel 4a oder 4b) eine gewisse Ähnlichkeit mit der Formel 5a für Purpurin 5 besitzt und nicht einzusehen ist, warum gerade hier die an sich nicht chromophor wirkende Ringstruktur der Formel 5a einen derartigen Intensitätswechsel und damit veränderten „Chlorintyp" hervorrufen sollte, während dies bei den erwähnten Derivaten ähnlicher Ringstruktur zwischen γ- und 6-Stellung keineswegs der Fall ist. Aus der geringen Beeinflussung der Lichtabsorption durch einen solchen Ring, wie er im „unstabilen" Chlorin vorliegt, und die überdies, wie gezeigt,

[1]) Fischer, H. und Kahr, K., loc. cit. [2]) Es ist hier wieder aus Gründen der Platzersparnis nur Kern III angegeben. Wird dieser in Formel 1 an Stelle des dort angegebenen Kernes III eingefügt, so ergibt sich die Strukturformel des Purpurin 5, da alle anderen Substituenten und die Kernstruktur des Grundsystems die gleichen sind. [3]) Dieses gibt ohne weiteres ein Oxim.

in der Hauptsache durch die Carbonylgruppe im Ring hervorgerufen wird, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit folgern, daß eine derartige $C-O-C$-Gruppe keinen besonderen Einfluß auf die Lichtabsorption ausübt.

Vergleicht man ferner die Absorptionsspektren des Purpurin 5 und des Pyrrochlorins[1]), so zeigt sich, daß die Bandenmaxima des Purpurin 5 noch stärker nach Rot verschoben worden sind als im Absorptionsspektrum des γ-Formyl-pyrrochlorins gegenüber dem des Pyrrochlorins (Fig. 2). Der Typ des Absorptionsspektrums hat sich beim Purpurin 5 noch mehr verändert, als der Typ des γ-Formylpyrrochlorins vom „Chlorintyp" des Pyrrochlorins abweicht.

Legt man zum Vergleich das Absorptionsspektrum des Rhodochlorins[2]) zugrunde, so zeigt sich, daß das Absorptionsspektrum des Purpurin 5 ebenfalls wesentlich nach Rot verschoben und der Typ verändert ist. Die Rotverschiebung ist erheblich größer als die beim Vergleich der Absorptionsspektren von Rhodochlorin und Pyrrochlorin zu beobachtende. Die Absorptionsspektren des Rhodochlorins und des Pyrrochlorins haben reinen „Chlorintyp". Die Modifizierung des Typs bei den Purpurinen kann nicht durch die Carbomethoxygruppe in 6-Stellung des Chlorinsystems hervorgerufen sein. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß ein Einbau eines Ringes ins Rhodochlorin, wie dies Formel 5a angibt, einen derartigen großen spektralen Effekt hervorrufen sollte.

Beachtet man, wie gering die Rotverschiebung der Bandenmaxima beim Einführen einer Carbomethoxygruppe in 6-Stellung ins Pyrrochlorin ist und wie klein sie, wie oben gezeigt, sogar beim Eintritt eines Ringes wie beim „unstabilen" Chlorin oder Chlorin-laktonmonomethylester bleibt, wobei überdies keine Typänderung erfolgt, so ist die beträchtliche Rotverschiebung der Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Purpurin 5 gegenüber dem des γ-Formylpyrrochlorins und die ebenfalls auftretende starke Typänderung beim Purpurin 5 unverständlich, wenn man die Formulierung 5a für Purpurin 5 annimmt.

Die Konstitution des Purpurin 18 sowie die des γ-Formyl-pyrrochlorins steht außer Frage. Beim γ-Formyl-pyrrochlorin tritt aber bereits die beschriebene Typänderung des „Chlorintyps" durch den

---

[1]) Absorptionsspektrum siehe: Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 164, Tabelle 1, Nr. 117. [2]) Absorptionsspektrum siehe: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167, Tabelle 1, Nr. 104.

Einfluß der Formylgruppe in γ-Stellung gegenüber dem Pyrrochlorin ein, und die Verstärkung dieser Typänderung und noch größere Rotverschiebung der Bandenmaxima im Absorptionsspektrum des Purpurin 5 ist gut erklärlich durch den Eintritt einer Carbomethoxygruppe in 6-Stellung des γ-Formyl-pyrrochlorins (Formel 5b). Dabei ist die dadurch hervorgerufene Rotverschiebung von ähnlicher Größe wie beim Einführen einer Carbomethoxygruppe ins Pyrrochlorin zum Rhodochlorin.

Purpurin 7 enthält eine Carbomethoxygruppe mehr als Purpurin 5 und es stehen auch für dieses Purpurin 7 zwei Formeln zur Diskussion, wie sie in Formel 5a und 5b gegeben sind. In diesen Formeln ist nur an Stelle eines Wasserstoffatoms an Kohlenstoffatom 10 (Formel 5a) oder des Wasserstoffatoms der Formylgruppe an γ-Stellung (Formel 5b) eine Carbomethoxygruppe zu setzen und es ergeben sich die Strukturmöglichkeiten des Purpurin 7.

Das Absorptionsspektrum des Purpurin 7 haben wir bereits früher bestimmt[1]) (Fig. 6). Es zeigt genau wie γ-Formyl-pyrrochlorin einen etwas modifizierten „Chlorintyp", Bande III ist höher als Bande IV, wenn auch nicht in dem Maße, wie dies beim Purpurin 5 der Fall ist. Vergleicht man das Spektrum des Purpurin 7 mit dem des Purpurin 5, so zeigt sich eine große Ähnlichkeit, sowohl was den Typ, als auch was die Lage der Bandenmaxima betrifft (Fig. 6). Das Maximum der Rotbande des Spektrums des Purpurin 7 ist gegenüber dem der Rotbande des Purpurin 5 um 10 mμ nach Blau verschoben, während Banden III und Banden IV sich praktisch an gleicher Stelle befinden und Bande Ia um 4 mμ nach Rot verschoben ist. Der molare Extinktionskoeffizient der Rotbande des Spektrums des Purpurin 7 hat sich erniedrigt, ebenso der der Bande III im Vergleich zu den Extinktionen der entsprechenden Bandenmaxima des Spektrums des Purpurin 5. Dies ist verständlich, wenn man die Formulierung 5b annimmt, da hier gegenüber Purpurin 5 durch Ersetzen des Wasserstoffatoms der Formylgruppe durch eine Carbomethoxygruppe eine Kettenverlängerung stattfindet, die bei Vorliegen von Chromophoren immer mit dem beschriebenen spektralen Effekt begleitet ist. Ein derartiger Effekt wäre nicht verständlich, wenn man für Purpurin 7 Formulierung 5a annehmen würde. Denn eine Carbomethoxygruppe am Kohlenstoffatom 10 hat nur einen sehr

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 92, Tabelle 1, Nr. 82.

geringen Einfluß auf die Lichtabsorption und die Spektren von Purpurin 5 und Purpurin 7 müßten sich bei vorliegender Grundstruktur 5a nur relativ sehr wenig voneinander unterscheiden.

Beim Vergleich des Spektrums des Purpurin 7 mit dem des Rhodochlorins[1]) sowie dem des Pyrrochlorins sind ganz ähnliche Effekte zu beobachten wie sie beim Vergleich des Spektrums des Purpurin 5 mit den Spektren dieser Körper zu beobachten sind. Auf Grund der Typänderung, die im Spektrum des Purpurin 7 vorliegt und dieser gleichartigen spektralen Veränderungen ist somit die Formulierung 5b für das Purpurin 7 auch von diesem Standpunkt aus vorzuziehen. Demnach ist Purpurin 7 ein Rhodochlorin, das an der γ-Stellung einen Glyoxylsäurerest besitzt.

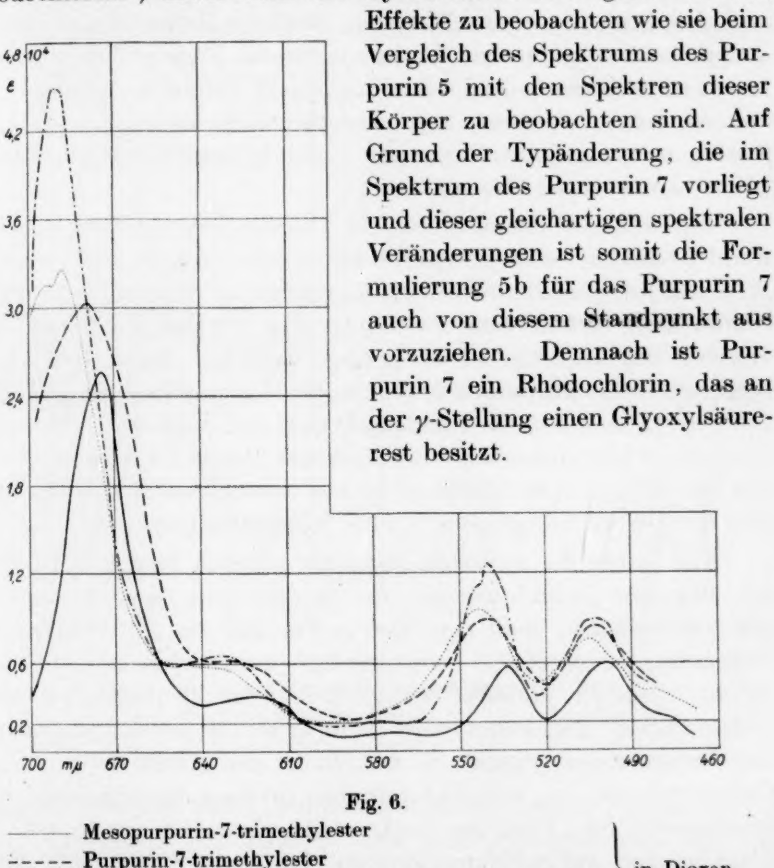


Fig. 6.

——— Mesopurpurin-7-trimethylester
– – – – Purpurin-7-trimethylester
········ [2-Desvinyl]-2-carbonsäure-purpurin-7-tetramethylester
–·–·–· Purpurin-5-dimethylester
} in Dioxan.

Wir haben ferner die Absorption des Meso-purpurin 7 bestimmt, das sich vom Purpurin 7 nur dadurch unterscheidet, daß die Vinylgruppe in 2-Stellung zur Äthylgruppe hydriert ist. Die Bandenmaxima des Spektrums des Meso-purpurin 7 sind demgemäß gegenüber denen

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1937) 171, Fig. 3.

des Spektrums des Purpurin 7 nach Blau verschoben, und zwar die Rotbande 7 mμ, die Bande Ia 14 mμ, Bande III um 6 mμ und Bande IV um 3 mμ. Der Typ des Spektrums ist noch vollkommen der gleiche wie der des Purpurin 7, modifizierter „Chlorintyp", wenn auch die Rotbande sich durch die Hydrierung der Vinylgruppe erniedrigt hat. Die Erniedrigung der Rotbande durch die Hydrierung der Vinylgruppe könnte als einziges Argument für das Vorliegen einer „Ringstruktur" zwischen γ- und 6-Stellung gemäß Formel 5a herangezogen werden, jedoch ist dieses Argument hier nicht stichhaltig, da beim Vorliegen von γ-Substitution mit chromophoren Gruppen längerer Kette bereits dieser Effekt auftritt[1])

Ein weiteres Purpurin ist der (2-Desvinyl)-2-carbonsäure-purpurin-7-trimethylester (Purpurin 9), welches von H. FISCHER und K. KAHR[2]) dargestellt wurde. Es unterscheidet sich vom Purpurin 7 nur dadurch, daß an Stelle der Vinylgruppe in 2-Stellung des Chlorinsystems sich eine Carbonsäuregruppe befindet. Das Absorptionsspektrum dieses Purpurin 9 besitzt wieder den modifizierten „Chlorintyp" der Purpurine, die Bandenmaxima sind gegenüber denen des Purpurin 7 mit Ausnahme desjenigen der Bande Ia nach Rot verschoben (Fig. 6). Die Rotbande ist hier anscheinend durch den Einfluß der Carbonsäuregruppe in zwei Banden aufgespalten.

Auf Grund der zunächst allgemein gültigen Regelmäßigkeiten, die zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate bestehen, kann man also sagen, daß für die Struktur der Purpurine die „Carbonyl-Formulierung" vorzuziehen ist, trotzdem ihr vor allem die Tatsache entgegensteht, daß die Purpurine keine Oxime bilden. Dies könnte aber dadurch erklärt werden, daß durch die Carbomethoxygruppe in 6-Stellung des Chlorinsystems die Carbonylgruppe am γ-Kohlenstoffatom in ihrer Reaktionsfähigkeit herabgesetzt ist. Daß die Reaktionsfähigkeit bzw. Stabilität der Substituenten am γ-Kohlenstoffatom in diesen Systemen[3]) durch Substituenten in 6- oder 7-Stellung stark beeinflußt wird, geht schon

[1]) Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 167. [2]) FISCHER, H. und KAHR, K., loc. cit. [3]) Wie erwähnt, gibt γ-Formyl-pyrrochlorin ein Oxim. Erst durch Einführen einer Carbomethoxygruppe in 6-Stellung wird die Fähigkeit zur Oximbildung aufgehoben. Dies gilt nur für das Chlorinsystem. In der Porphyrin-Reihe geben sämtliche diesen Purpurinen analogen Porphyrine z. B. γ-Formyl-rhodoporphyrin (Porphyrin des Purpurin 5), Phäoporphyrin-a_7-trimethylester (Porphyrin des Purpurin 7) Oxime.

daraus hervor, daß z. B. durch Erhitzen des Chlorin-e_6-diesters unter Abspaltung des γ-Essigsäureesters Vinyl-rhodoporphyrin gebildet wird, während beim Chlorin-e_6-triester diese Reaktion nicht eintritt.

Die Absorption des Purpurin-*b*-trimethylesters, des Purpurin 7 der *b*-Reihe, haben wir bereits beschrieben[1]). Da es sich um einen Körper der *b*-Reihe handelt, befindet sich in 3-Stellung eine Formyl-

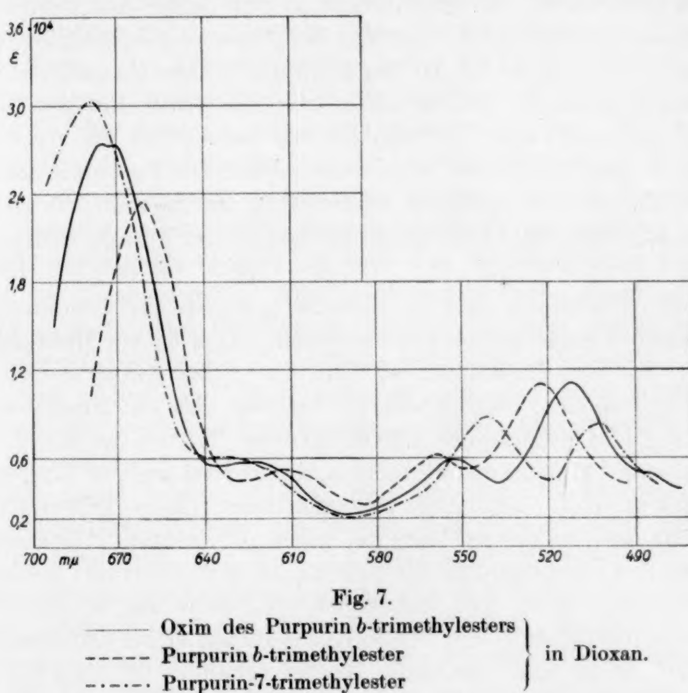


Fig. 7.

———	Oxim des Purpurin *b*-trimethylesters	in Dioxan.
- - - -	Purpurin *b*-trimethylester	
-·-·-·	Purpurin-7-trimethylester	

gruppe, und nur dadurch unterscheidet sich dieses Purpurin *b* von dem Purpurin 7 der *a*-Reihe. Das Absorptionsspektrum des Purpurin-*b*-trimethylesters hat „Rhodintyp", der jedoch nicht sehr stark ausgeprägt ist. Das Verhältnis der Intensitäten der Banden III und IV ist hier „normal", d. h. Bande III ist niedriger als Bande IV. In der *b*-Reihe ist also durch den Einfluß der Formylgruppe in 3-Stellung der Intensitätswechsel der Banden III und IV, der für die Purpurine der *a*-Reihe charakteristisch ist, nicht zu beobachten (Fig. 7). Auch hier zeigt sich wieder, daß die Wirkung der Carbonylgruppen auf die

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167, Tabelle 1, Nr. 106.

Absorption davon abhängt, an welchem Kern des Chlorinsystems sie sich befindet. Denn Purpurin 9, das in 2-Stellung eine Carbonsäuregruppe besitzt, hat noch vollkommen den gleichen Absorptionstyp wie alle Purpurine der *a*-Reihe.

Es war von Interesse zu sehen, wie die Oximierung der Formylgruppe in 3-Stellung im Purpurin *b* die Lichtabsorption beeinflußt, und deshalb haben wir die Absorption des Oxims des Purpurin-*b*-trimethylesters bestimmt. Der Typ der Absorptionsspektrums dieses Oxims ist der gleiche wie der des Purpurin *b*. Die Maxima der Rotbande und Bande Ia sind lediglich nach Rot (Rotbande um 15 mμ, Bande Ia um 11 mμ), die Maxima der Bande III um 6 mμ und Bande IV um 11 mμ nach Blau verschoben. Die Rotbande hat sich erhöht (Fig. 7). Die spektrale Veränderung ist ungefähr die gleiche, wie sie allgemein bei Oximierung der Körper der *b*-Reihe beobachtet wird.

Von H. Fischer und K. Herrle[1]) wurde ein Dibrom-meso-phyllochlorin-monomethylester dargestellt. Dies ist ein Meso-phyllochlorin, das zwei Bromatome enthält, deren Sitz jedoch noch nicht eindeutig feststeht. Wahrscheinlich befindet sich ein Bromatom in 6-Stellung und eines an der γ-Methylgruppe. Mittels der Absorption ist dies zunächst nicht zu entscheiden, da bis jetzt jegliche Vergleichsmöglichkeit fehlt. Das Absorptionsspektrum dieses Dibrom-meso-phyllochlorin-monomethylesters hat reinen „Chlorintyp", die Bandenmaxima sind gegenüber den entsprechenden des Spektrums des Meso-phyllochlorins[2]) nach Rot verschoben, und zwar das der Rotbande um 19 mμ, der Bande Ia um 18 mμ, Bande III um 11 mμ und Bande IV um 9 mμ. Es ist noch eine fünfte Bande vorhanden bei etwa 472 mμ, die auch bei manchen Spektren der Purpurine bzw. Mesochlorine und Meso-phorbine auftritt. Diese Bande tritt bei verschiedenartigen Substitutionen auf und kann zunächst nicht mit irgendwelchen konstitutionellen Veränderungen in Beziehung gebracht werden, wie dies beim Erscheinen der kleinen Bande I in den Spektren der Mesochlorine möglich ist. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Rot-

[1]) Fischer, H. und Herrle, K., Liebigs Ann. Chem. **530** (1937) 230.

[2]) Bezüglich seines Absorptionsspektrums siehe: Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 92, Tabelle 1, Nr. 80 bzw. 83; ebenda **178** (1937) 165, Fig. 3. Aus Gründen der Platzersparnis haben wir hier auf die Wiedergabe der Absorptionskurve des Dibrom-meso-phyllochlorins verzichtet, da sie gegenüber der des Meso-phyllochlorins keine großen Besonderheiten aufweist.

bande und der Bande III haben sich durch den Einfluß der Bromatome stark erhöht, während die der Banden Ia und IV sich nur wenig von denen der entsprechenden Banden des Spektrums des Meso-phyllochlorins unterscheiden.

Porphyrinspektren.

Wegen der großen Bedeutung der Kenntnis des Einflusses von Carbonylgruppen auf die Lichtabsorption im Porphinsystem wie auch in den Chlorin- und Phorbinsystemen haben wir im Anschluß an vorliegende Untersuchungen nochmals die Absorption einiger Porphyrine untersucht, die derartige Carbonylgruppen enthalten. Wir haben früher festgestellt, daß die Stellung der Carbonylgruppen im Porphinsystem aus dem Absorptionsspektrum eindeutig festgestellt werden kann. Befindet sich an irgendeinem Kern des Porphinsystems[1]) eine Carbonyl enthaltende Gruppe, so zeigt das Spektrum eines solchen Porphyrins „Rhodotyp"[2]). Wird eine zweite Carbonylgruppe eingeführt, so ändert sich der Typ des Spektrums, wenn dies an einem anliegenden Kern des Porphinsystems geschieht, es entsteht „Ätiotyp". Der „Rhodotyp" bleibt erhalten und wird noch verstärkt, wenn sich die zweite Carbonylgruppe an einem gegenüberliegenden Kern befindet[3]).

Diese Regel konnte auch an den hier neu untersuchten Porphyrinen bestätigt werden, ein Beweis, daß sie als ganz allgemein gültig zu betrachten ist. Im 1,3,5,8-Tetramethyl-2-acetyl-porphin-6,7-dipropionsäuremethylester befindet sich in 2-Stellung eine Acetylgruppe. Deshalb muß das Absorptionsspektrum „Rhodotyp" aufweisen, was tatsächlich der Fall ist (Fig. 8). Diacetyl-deuteroätioporphyrin III besitzt an Kern I und II je eine Acetylgruppe. Da sich hier demnach je eine der Carbonylgruppen an anliegenden Kernen des Porphinsystems befindet, muß das Absorptionsspektrum „Ätiotyp" zeigen. Die Absorptionskurve dieses Porphyrins besitzt in Bestätigung der bestehenden Regeln „Ätiotyp" (Fig. 8).

Bei Anwesenheit von zwei Bromatomen an je einem Kern des Porphinsystems zeigen sich ähnliche Regelmäßigkeiten[4]). Es war von Interesse, zu sehen, ob schon bei Anwesenheit eines Bromatoms in gleicher Weise wie bei Vorhandensein einer Carbonylgruppe bereits

[1]) Bezüglich der Struktur des Porphinsystems siehe: Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429, Fig. 8. [2]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 418, Fig. 5. [3]) Loc. cit. [4]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 373, Fig. 4.

„Rhodotyp“ der Absorptionsspektren hervorgerufen wird. Dies ist nicht der Fall. Das Absorptionsspektrum des 1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2-brom-4-acetyl-porphin-6, 7-dipropionsäuremethylesters hat noch „Ätiotyp“, wenn auch die Bande III relativ hoch ist.

Von besonderem Interesse war die Untersuchung der Absorption zweier Porphyrine, welche analog dem Meso-purpurin 7 bzw. dem

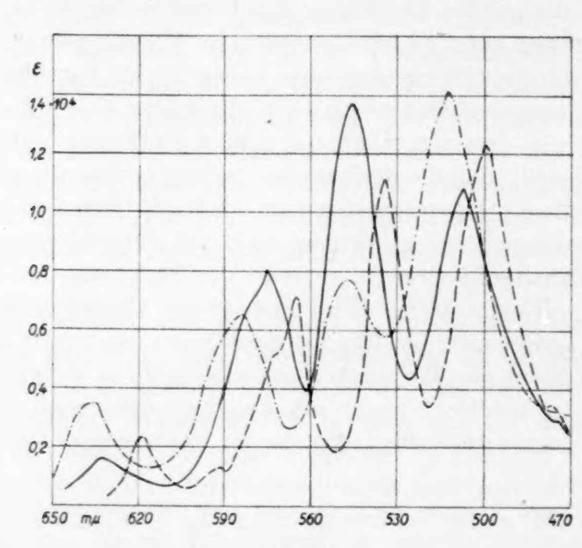


Fig. 8.

——— 1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2-acetyl-porphin-6, 7-dipropionsäure-methylester
----- 1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2-brom-4-äthyl-porphin-6, 7-dipropionsäuremethylester
-·-·- Diacetyl-deuteroätioporphyrin III

in Dioxan.

„unstabilen“ Meso-chlorin substituiert sind und sich nur durch das Kerngerüst unterscheiden, da letztere ja Vertreter des Chlorinsystems darstellen, erstere solche des Porphinsystems.

Phäoporphyrin-a_7-trimethylester ist genau so gebaut wie Rhodoporphyrin, nur befindet sich an γ-Stellung eine Glyoxylsäureestergruppe und stellt das Porphyrin des Meso-purpurin 7 dar (Formel 6a). Beide unterscheiden sich nur durch die zwei Wasserstoffatome, die das Meso-purpurin 7 mehr enthält, und zwar durch Hydrierung der Doppelbindung in 5, 6-Stellung des Porphinsystems zum Chlorinsystem.

Das Absorptionsspektrum des Phäoporphyrin-a_7-trimethylesters besitzt „Ätiotyp". Wir haben gefunden, daß allgemein die besondere Wirkung einer am Kern befindlichen Carbonylgruppe auf die Lichtabsorption aufgehoben wird, wenn an der γ-Stellung irgendeine Substitution besteht[1]). In vollkommener Übereinstimmung damit besitzt das Spektrum des Phäoporphyrin-a_7-trimethylesters „Ätiotyp" (Fig. 9), der „Rhodotyp" des Absorptionsspektrums des Rhodoporphyrins wird durch den γ-Glyoxylsäureesterrest im Phäoporphyrin-a_7-trimethylester aufgehoben. Die Typänderung durch den

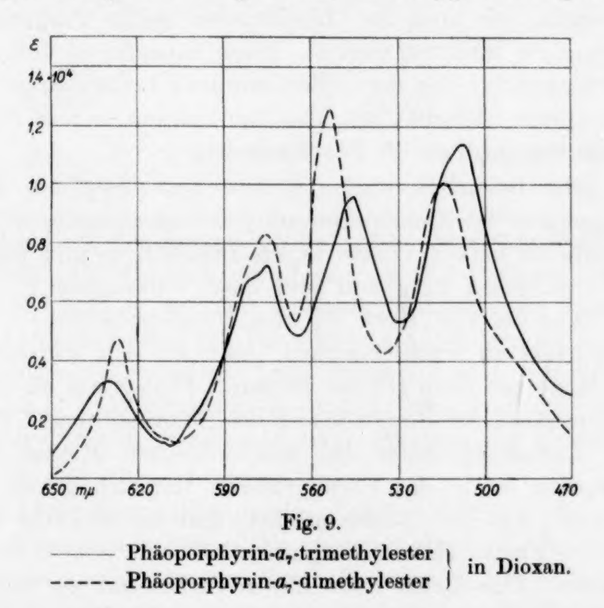


Fig. 9.

——— Phäoporphyrin-a_7-trimethylester
- - - - - Phäoporphyrin-a_7-dimethylester } in Dioxan.

Einfluß der Glyoxylsäureestergruppe an γ-Stellung ist hier zweifellos nicht durch die Carbonylgruppe dieses Restes bedingt, sondern durch die γ-Substitution selbst. Das geht schon aus dem Vergleich des Absorptionsspektrums des Phäoporphyrin-a_7-trimethylesters mit dem des Rhodophorphyrin-XV-dimethylesters hervor[2]). Die Bandenmaxima dieser beiden Spektren sind nur wenig gegeneinander verschoben und auch die Extinktionskoeffizienten, mit Ausnahme selbstverständlich dessen der Bande III, sind ähnlich.

[1]) So haben z. B. Chloroporphyrin e_4, Chloroporphyrin e_6 und Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure Absorptionsspektren mit „Ätiotyp". [2]) Absorptionsspektrum siehe: Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 347, Tabelle 1, Nr. 11.

Ein größerer Einfluß auf die Lichtabsorption wird durch die Carbonylgruppe einer Formylgruppe in γ-Stellung hervorgerufen, wie wir schon früher am Beispiel des γ-Formyl-rhodoporphyrins[1]) gezeigt haben. Hier ist gegenüber dem Absorptionsspektrum des Rhodoporphyrins eine größere Rotverschiebung und vollkommene Typveränderung zu bemerken.

Die Carbonylgruppen an der γ-Methinbrücke im Porphinsystem haben also hier eine anders geartete Wirkung auf die Absorption als an gleicher Stelle im Chlorinsystem. Gewisse Ähnlichkeit ist nur so weit vorhanden, als auch im Chlorinsystem (siehe Purpurine) eine Typänderung der Spektren eintritt. Diese Tatsache ist verständlich, da die Kernstruktur des der γ-Methinbrücke benachbarten Kernes im Chlorinsystem geändert ist, also vollkommen andere Bindungsverhältnisse bestehen als im Porphinsystem.

Das geht besonders eindeutig aus dem Vergleich der Absorptionsspektren des Rhodoporphyrin-γ-carbonsäureanhydrids[2]) und des Purpurin 18 hervor. Beide haben zwischen γ- und 6-Stellung einen anhydridischen Ring und sind sonst vollkommen gleich substituiert. Nur ist der Kern III des Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-anhydrids ein Pyrroleninkern, da hier das Porphinsystem zugrunde liegt, der Kern III des Purpurin 18 dagegen ein Pyrrolinkern, entsprechend der Formulierung des Chlorinsystems. Die Wirkung der Carbonylgruppen des anhydridischen Ringes auf die Lichtabsorption ist in der Porphyrinreihe ungleich größer als im Chlorinsystem, was sich daraus erklärt, daß die Struktur des ihm benachbarten Kernes III im Porphinsystem eine andere ist als im Chlorinsystem. Umgekehrt kann dieser Tatbestand als Beweis für die veränderte Struktur des Kernes III im Chlorinsystem herangezogen werden[3]).

[1]) γ-Formyl-rhodoporphyrin = Chloroporphyrin-e_6-dimethylester (Diazomethan). Bezüglich der Konstitution und des Spektrums siehe: Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 322, Fig. 8 und Fig. 1. [2]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 122, Fig. 20. [3]) Wir haben früher schon auf Grund der verschiedenartigen Wirkung der chromophoren Carbonylgruppen je nach der Stellung im Chlorinsystem geschlossen, daß Kern III dieses Systems eine veränderte Struktur besitzen muß [Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 186]. Die hier beim Vergleich der Spektren der Purpurine und der ihrer entsprechenden Porphyrine sich zeigenden Verschiedenheiten sind eine weitere Stütze unserer Anschauungen. Es sei hier bezüglich der Beziehungen der Spektren der Porphyrine und der der entsprechenden Chlorine auf die Arbeit Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 168 verwiesen. Dort wurde eine Einordnung

Beim Vergleich der Spektren solcher Porphyrine, die an γ-Stellung Carbonylgruppen besitzen, mit ihren entsprechenden Purpurinen ist daher stets die verschiedenartige Wirkung dieser Carbonylgruppen in den beiden Systemen zu berücksichtigen.

Phäoporphyrin-a_7-dimethylester unterscheidet sich vom Phäoporphyrin-a_7-trimethylester durch einen Ring zwischen γ- und 6-Stellung (Formel 6b)[1]).

6a. 6b.

Dieser Ring der Formel 6b hat große Ähnlichkeit mit dem im „unstabilen" Chlorin sich zwischen γ- und 6-Stellung befindenden (Formel 4a) und es war von Interesse, die Wirkung dieses Ringes auf die Lichtabsorption im Porphinsystem, im Vergleich zu der im Chlorinsystem, festzustellen. Denn beide Körper, „unstabiles" Mesochlorin und Phäoporphyrin-a_7-dimethylester, unterscheiden sich wieder nur durch die verschiedenartige Struktur des Kernes III (vgl. Formel 6b und 4a).

Das Absorptionsspektrum des Phäoporphyrin-a_7-dimethylesters besitzt „Rhodotyp". Dies ist zu erwarten, da durch die Ringbildung sich eine Carbonylgruppe am Kern III befindet, die im angegebenen Sinne wirken kann. Vergleicht man das Spektrum des Phäoporphyrin-a_7-dimethylesters mit dem des Chloroporphyrin-e_5-dimethylesters (dargestellt mit methylalkoholischer Salzsäure)[2]), so zeigt sich eine auffallende Ähnlichkeit. Die Bandenmaxima sind im Spektrum des Chloroporphyrin-e_5-dimethylesters nur wenig nach Rot verschoben,

der Banden der Spektren der Körper mit Chlorinsystem und Porphinsystem nach der gleichartigen Wirkung der verschiedenartigen Substituenten auf diese vorgenommen.

[1]) Auch hier sind nur jeweils die Kerne III angegeben, da die anderen Substituenten im Porphinsystem gleich sind. [2]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 322, Fig. 8. Der Vergleich dieser Formel mit der Formel 6b dieser Arbeit zeigt die große Ähnlichkeit dieser beiden Körper.

und zwar Bande I, Bande III und Bande IV um je 2 mμ, während die Banden II sich an gleicher Stelle befinden. Diese Ähnlichkeit ist ohne weiteres verständlich, da beide Porphyrine ganz ähnliche Ringstruktur zwischen γ- und 6-Stellung besitzen und im übrigen die gleichen Substituenten tragen.

Aus dem Vergleich des Spektrums des Phäoporphyrin-a_7-dimethylesters einerseits und andererseits des Chloroporphyrin-e_5-dimethylesters mit den Spektren des Phylloerythrin-monomethylesters[1]) oder Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters[2]) ergibt sich, daß auch hier der beherrschende Chromophor die Carbonylgruppe am Kern III ist und die anderen im Ring zwischen γ- und 6-Stellung befindlichen Gruppen die Lichtabsorption nur wenig beeinflussen. Auch die Substitution am Kohlenstoffatom 10 des Porphinsystems (Phylloerythrin-Phäoporphyrin a_5) wirkt sich nur wenig auf die Lichtabsorption aus, wenn auch hier im Porphinsystem etwas mehr als im Chlorinsystem (Pyrophäophorbid a — Methylphäophorbid a), was wieder auf Grund der Verschiedenheit der Struktur des Kernes III in diesen Systemen verständlich ist.

Das gleichartige Verhalten dieser Substituenten zwischen γ- und 6-Stellung im Porphinsystem sowie im Chlorinsystem und der geringe Effekt, den diese auf die Lichtabsorption ganz allgemein ausüben, ist eine weitere Stütze für unsere Annahme, daß die für die Purpurine vorgeschlagene Ringstruktur zwischen γ- und 6-Stellung (siehe Formel 5a) nicht den tatsächlich bei den Spektren derselben beobachteten großen spektralen Effekt zu erklären vermag.

Die Absorption von zwei stereoisomeren Chlorinen, dem Chlorin p_6 und Pseudochlorin p_6, haben wir schon früher beschrieben[2]). Mittels Jodwasserstoff können diese beiden Isomere in zwei voneinander verschiedene isomere Rhodoporphyrin-γ-carbonsäuren übergeführt werden, die sich als Triester im Schmelzpunkt unterscheiden und deren Mischschmelzpunkt Depression ergibt[3]). Auch in ihrer Reaktionsfähigkeit sind sie verschieden. So gibt die Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure, welche aus Chlorin p_6 entsteht, ein Anhydrid, während die aus Pseudochlorin p_6 kein Anhydrid zu bilden vermag[4]).

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 83, Tabelle 1, Nr. 24 und 25. [2]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 173, Fig. 4. [3]) FISCHER, H. und KAHR, K., Liebigs Ann. Chem. **524** (1936) 253. [4]) Loc. cit., S. 253.

Wir haben die Absorption dieser beiden Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylester bestimmt und festgestellt, daß beide Spektren mit Porphyrintyp besitzen, die obwohl verschieden, doch äußerst ähnlich sind. Die Bandenmaxima des Spektrums des Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-triesters aus Chlorin p_6 sind gegenüber den entsprechenden des aus Pseudochlorin p_6 entstehenden nach Blau verschoben, und zwar Bande I und Bande II um je 2 mμ, Bande IV um 1 mμ, Banden III befinden sich an gleicher Stelle. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima des aus Chlorin p_6 entstandenen Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylesters sind durchweg höher als die entsprechenden des aus Pseudochlorin p_6 erhaltenen mit Ausnahme der Bande IV[1]).

Von H. Fischer und K. Kahr wurden für beide Isomere verschiedene Ringstrukturen des zugrunde liegenden Porphinsystems diskutiert, und zwar soll demnach der aus Chlorin p_6 entstehende, anhydrisierbare Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylester die normale für alle Porphyrine gültige Ringstruktur besitzen[2]), während der aus Pseudochlorin p_6 zu erhaltende Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylester eine Ringstruktur besitzt, deren Kern III ein Pyrrolkern, Kern IV ein Pyrroleninkern darstellt[3]). Die Verteilung der Doppelbindungen der anderen Kerne (Kern I und Kern II) des Systems ist dabei zunächst willkürlich. Man kann annehmen, daß weiterhin Kern I Maleinimid- und Kern II Pyrroleninstruktur besitzt oder Kern I Pyrrolenin- und Kern II Maleinimidstruktur. Für letztere Annahme bestünde geringe Wahrscheinlichkeit, da derartige Isomere in der Porphyrinreihe trotz mancher Versuche bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnten.

Mit der sehr großen Ähnlichkeit der Absorptionsspektren dieser beiden isomeren Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylester würde die Annahme ebenfalls besser übereinstimmen, daß im Porphinsystem des aus Pseudochlorin p_6 entstandenen Isomeren Kern I Maleinimid- und Kern II Pyrrolenin-, Kern III Pyrrol- und Kern IV Pyrroleninstruktur besitzen. Die Symmetrie des Porphinsystems würde auf diese Art gewahrt (beide Pyrroleninkerne liegen sich so wieder gegenüber),

[1]) Wegen der großen Ähnlichkeit der Spektren wurde hier auf eine Wiedergabe der Absorptionskurven der beiden Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylester verzichtet. [2]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429, Fig. 8. [3]) Die Strukturformeln für beide Isomere sind von H. Fischer und K. Kahr in Liebigs Ann. Chem. **524** (1936) 253, III und IV gegeben.

und der Unterschied zwischen den beiden Isomeren bestünde nur darin, daß einmal die Carbonsäuregruppe in 6-Stellung an einem Pyrroleninkern (Isomeres aus Chlorin p_6), das andere Mal an einem Pyrrolkern sich befindet. Die in γ- und 6-Stellung befindlichen zwei $COOCH_3$-Gruppen, die, wie mehrfach gezeigt, die Absorption grundlegend beeinflussen, stehen so in verschiedener Weise zur Konjugation des Gesamtsystems, und die geringe, wenn auch deutliche spektrale Verschiedenheit der beiden isomeren Rhodoporphyrin-γ-carbonsäuren könnte so ihre Erklärung in gleicher Weise finden wie die durch H. Fischer und K. Kahr[1]) festgestellte Verschiedenheit im Verhalten gegenüber Anhydridbildung. Eine endgültige Entscheidung läßt sich jedoch mittels der Spektroskopie hier nicht fällen.

[1]) Fischer, H. und Kahr, K., loc. cit.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Aktivitätsbestimmungen von Elektrolyten in der Ultrazentrifuge.

Von

C. Drucker.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut zu Uppsala.)

(Eingegangen am 11. 9. 37.)

Es sind an 13 Elektrolyten verschiedener Typen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen die Sedimentationsgleichgewichte mittels der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge bestimmt worden. Die berechneten Gradienten der Aktivität wurden mit denjenigen experimentalkritisch verglichen, welche sich auf Grund der gefundenen Konzentrationsverteilung mit Hilfe von elektromotorischen Kräften entsprechend aufgebauter Doppelketten bzw. von Gefrierpunktserniedrigungen ergaben. Die möglichen Fehlerquellen wurden besprochen.

Neu bestimmt wurden ferner die Dichtekurven der Lösungen, einige Doppelkettenspannungen und Gefrierpunktserniedrigungen sowie die Leitfähigkeit von $TlClO_4$.

Die thermodynamische Ableitung für das Sedimentationsgleichgewicht eines gelösten Stoffes vom Molargewicht M, dem partiellen spezifischen Volumen v und der Aktivität a im Abstande x von der Rotationsachse führt zu der Formel

$$\frac{d \ln a}{dx} = \frac{\omega^2}{RT} \cdot M \cdot (1 - \varrho v) \cdot x \tag{1}$$

wo $\omega = 2\pi \cdot$ Tourenzahl und ϱ die Dichte der Lösung bei x ist[1]).

Darf man die Aktivität als durchweg proportional der Konzentration annehmen (Nichtelektrolyte), so tritt diese an Stelle von a. Da die Konzentrationsverteilung über die gesamte Schichthöhe im Ultrazentrifugenversuche direkt — auf optischem Wege — bestimmt wird, so läßt sich das Molargewicht berechnen, falls v gesondert gemessen ist. Zu diesem Zwecke wird die Gleichung meist verwendet.

Wenn die Proportionalität nicht besteht (Elektrolyte) so hat man a als Konzentrationsfunktion auszudrücken. Kennt man diese, so ist die Berechnung des Zentrifugenversuches in derselben Weise wie oben durchführbar.

---

[1]) GIBBS, J. W. (1876), Sci. Pap. **1** (1906) 144 bis 150 (London). POYNTING, Philos. Mag. (5) **12** (1881) 32. GOUY und CHAPERON, Ann. Chim. Physique (6) **12** (1887) 384; **3** (1888) 124. ARRHENIUS, Z. physik. Chem. **3** (1889) 115. VEGARD, Vid. Selsk. Skrifter I, Mat. Nat. Kl. Nr. 8, Christiania 1906. SVEDBERG, Z. physik. Chem. **121** (1926) 65. TISELIUS, Z. physik. Chem. **124** (1926) 449. PEDERSEN, K. O., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 41.

Bei seiner Untersuchung von Elektrolyten in der Ultrazentrifuge hat PEDERSEN (loc. cit.) diesen Zusammenhang durch Einführung von aus Tabellen entnommenen Ionenaktivitätskoeffizienten berücksichtigt. So konnte er das als unbekannt behandelte Molargewicht aus dem Zentrifugenversuche berechnen und mit dem richtigen Werte vergleichen.

In der folgenden Untersuchung kommt das umgekehrte Verfahren zur Anwendung, d. h. es wird aus der Formel (1) für ein Intervall $x - x' = \Delta x$ die Aktivitätszunahme $\Delta \ln a$ mit bekanntem Molargewicht berechnet, ferner aber aus der im Versuche bestimmten zugehörigen Zunahme der Konzentration ebenfalls die — zum Unterschiede mit $\Delta \ln a'$ bezeichnete — Aktivitätszunahme auf Grund anderer thermodynamisch gleichwertiger Beziehungen abgeleitet. Dann muß $\Delta \ln a = \Delta \ln a'$ sein und etwaige Nichtübereinstimmung auf experimentellen Fehlern beruhen — wie in PEDERSENS Verfahren die Verschiedenheit des berechneten und des wahren Molargewichtes.

Ein derartiger zu experimentalkritischen Schlüssen führender Vergleich ist unabhängig von jeder speziellen Annahme über die elektrolytische Dissoziation. Dies sei an einem beliebig gewählten Beispiele erläutert.

Eine verdünnte Lösung[1]) von Cadmiumjodid enthält mindestens folgende Stoffarten: CdJ_2, CdJ^+, Cd^{2+}, J^-, CdJ_3^-. Unterscheiden wir diese in derselben Reihenfolge durch die Indices 0, 1, 2, 3, 4, so gilt

$$d \ln a_0 = d \ln a_1 + d \ln a_3 = d \ln a_2 + 2\, d \ln a_3 = d \ln a_4 - d \ln a_3 \qquad (2a)$$

$$M_0 = M_1 + M_3 = M_2 + 2\, M_3 = M_4 - M_3 \qquad (2b)$$

sowie, falls alle Partialvolumina konzentrationsunabhängig sind[2]):

$$M_0 v_0 = M_1 v_1 + M_3 v_3 = M_2 v_2 + 2\, M_3 v_3 = M_4 v_4 - M_3 v_3. \qquad (2c)$$

---

[1]) Siehe hierzu Anmerkung 2 auf S. 361. [2]) Wenn dies, wie im allgemeinen bei Elektrolyten, nicht zutrifft, so ist die unter Annahme der Konstanz von v integrierte Formel (1) nicht streng richtig. Die erforderliche Korrektur ergibt sich aus Dichtebestimmungen und ist meist sehr gering. Am Schlusse der Abhandlung wird eine solche Berechnung mitgeteilt. Bei der unten folgenden Tabelle 5 ist auf diese Veränderlichkeit, sowie auf die ebenfalls unbeträchtliche Konzentrationsabhängigkeit der Dichte ϱ, durch Einsetzung mittlerer Werte für die jeweils betrachteten kleinen Intervalle Rücksicht genommen, wie dies jetzt auch anderweit üblich ist.

Für jede dieser Substanzen gilt eine Gleichung der Form (1), und durch Superposition folgt demnach bezüglich der Gesamtkonzentration von CdJ_2

$$\frac{d \ln a_{CdJ_2}}{dx} = \frac{\omega^2}{RT} M_{CdJ_2}(1 - \varrho v_{CdJ_2}) . \tag{3}$$

Der erwähnte Zusammenhang zwischen Aktivität a und Konzentration c läßt sich aus elektromotorischen Kräften ableiten. Kann man für einen Elektrolyten, dessen Zersetzung w Ladungseinheiten erfordert, eine reversibel arbeitende Doppelkette aufbauen, so ist deren Spannung (mit dekadischen Logarithmen)

$$-\Delta\varepsilon = H \cdot \Delta \log a' = H' \cdot \Delta \log c, \tag{4}$$

wo $H = RT/w \cdot F$ die HELMHOLTZ-NERNSTsche Konstante und H' einen empirischen Koeffizienten bedeutet, welcher für jedes Intervall aus $\Delta\varepsilon$ berechnet und in der willkürlich gewählten Form

$$H' = \alpha_1 + \alpha_2 \frac{\Delta\sqrt{c}}{\Delta \log c} + \alpha_3 \frac{\Delta c}{\Delta \log c} \dots \tag{4a}$$

dargestellt werden kann. Somit ist

$$\Delta \log a' = \frac{H'}{H} \cdot \Delta \log c . \tag{4b}$$

Aus der Gefrierpunktserniedrigung δ bei der Konzentration m (Mol/kg Wasser) erhält man den ebenfalls rein experimentell definierten isotonischen Koeffizienten VAN 'T HOFFS

$$i = \frac{\delta}{m} \cdot \frac{1}{1{\cdot}858} . \tag{5}$$

Schreibt man auch diesen als empirische Funktion der Konzentration c

$$i = i_0 + \beta_1 \sqrt{c} + \beta_2 c + \beta_3 c^2 \dots \tag{5a}$$

(Mol/Liter)[1], und führt ihn in die thermodynamische Formel[2])

$$d \ln a = i \; d \ln c + di \tag{6}$$

ein, so folgt — ebenfalls mit dekadischen Logarithmen —

$$\Delta \log a' = i_0 \, \Delta \log c + 1{\cdot}30 \, \beta_1 \, \Delta \sqrt{c} + 0{\cdot}87 \, \beta_2 \, \Delta c + 0{\cdot}65 \, \beta_3 \, \Delta(c^2). \tag{5b}$$

---

[1]) Wir benutzen dafür die räumliche Konzentration, weil diese auch unten bei den Zentrifugenresultaten eingeführt ist, wo der Unterschied von m und c keine merkliche Rolle spielt. [2]) Dies ist ein strenger thermodynamischer Ausdruck für die Aktivität eines gelösten Stoffes in verdünnter Lösung, wenn eine solche dadurch definiert wird, daß der Aktivitätskoeffizient ihres Lösungsmittels nicht von der Konzentration abhängt. Er wurde in dieser Form — ohne Verwendung des erst später eingeführten Begriffes der Aktivität — von ARRHENIUS im Jahre 1901 bezüglich des osmotischen Druckes abgeleitet. Die zum gleichen Resultat

Experimentelles Verfahren und Berechnungsweise.

Alle Zentrifugenversuche sind in der von PEDERSEN[1]) beschriebenen Weise, und zwar stets mit 55000 Touren pro Minute durchgeführt worden. Die verwendeten Zellen waren 6 bzw. 12 mm dick. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mit Hilfe von LAMMS „Skalenmethode" [vgl. dazu die Originalarbeit[2]) und die Darlegungen bei PEDERSEN] bei einer Wellenlänge von 366 mμ.

PEDERSEN berechnete aus seinen Messungen die Konzentrationsverhältnisse $c_2 : c_1$ für gegebene Abstände. Nachdem später Herr KJ. ANDERSSON in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex unabhängig vom Zentrifugenversuche mittels Differentialprisma bestimmt hatte, konnte PEDERSEN bei weiteren Untersuchungen[3]) direkt die Differenzen $c_2 - c_1 = \Delta c$ und damit auch die absoluten Konzentrationen in allen Abständen x ermitteln. Das gleiche Verfahren ist in dieser Arbeit verwendet worden[4]).

Die gemessene Skalenstrichverschiebung Z ist bei LAMMS Methode proportional zum Inkrement des Brechungsindex mit x

$$\frac{dc}{dx} = \frac{Z}{A} \cdot \frac{dc}{dn} = \frac{Z}{A \cdot \mu} \tag{7}$$

wobei die Apparatkonstante A durch die Dimensionen der Zelle und der optischen Anordnung bestimmt ist. In den folgenden Versuchen betrug A, dessen Wert auf etwa 2% sichergestellt werden kann,

führende Ableitung für die Gefrierpunktserniedrigung findet sich bei LEWIS und RANDALL, Thermodynamics (1923) auf S. 283. (Der von ARRHENIUS lange vorher definierte „Aktivitätskoeffizient" eines Elektrolyten war damals gleichbedeutend mit dem Dissoziationsgrade.)

Durch Einführung der Annahme vollständiger Dissoziation ergibt sich aus (6) sofort die bekannte Formel von BJERRUM (1919):

$$1 + c\frac{d \ln f_a}{dc} = g + c\frac{dg}{dc}.$$

Schon VEGARD (siehe Anmerkung 1, S. 359) hat die Formel für das Gravitations- bzw. Zentrifugalgleichgewicht eines Elektrolyten mit dem isotonischen Koeffizienten i geschrieben.

[1]) PEDERSEN, loc. cit. — Herrn PEDERSEN bin ich zu Dank verpflichtet dafür, daß er mich in die Technik der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge einführte, sowie auch dafür, daß er mit Rücksicht auf die folgende Untersuchung von der Fortsetzung seiner eigenen Studien über Elektrolyte absah. [2]) LAMM, O., Z. physik. Chem. (A) **138** (1928) 313; **143** (1929) 177. Ferner: Dissertation, Uppsala 1937. [3]) Nature **135** (1935). Biochem. J. **30** (1936) 951. [4]) Herr KJ. ANDERSSON war so freundlich, auch die unten verwerteten Messungen auszuführen.

4·47 bei der 6-mm-Zelle und 13·24 bei der 12-mm-Zelle. Die Größe μ hat sich als hinreichend konstant innerhalb des Konzentrationsgebietes des Zentrifugenversuches ergeben; es darf daher geschrieben werden:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{Z}{A \cdot \mu} \tag{7a}$$

Falls die Aktivität proportional der Konzentration bleibt, darf für ein endliches Intervall die Formel

$$\Delta \ln c = \Delta \ln a \tag{7b}$$

benutzt werden, wo
$$\Delta \ln c = \ln \zeta = \ln \frac{Z_2}{Z_1} \cdot \frac{x_1}{x_2} \tag{7c}$$

(vgl. PEDERSEN, loc. cit.).

Wie wir unten sehen werden, gibt es solche Fälle nicht nur bei Nichtelektrolyten, sondern auch bei Elektrolyten.

Aus der Kenntnis von $\Delta c / \Delta x$ folgt die der Absolutwerte der Konzentrationen, wenn eine von diesen bekannt ist. Einen solchen Grundwert liefert die Erwägung, daß an irgendeiner Stelle x_0 die ursprüngliche Konzentration erhalten bleiben muß, während sich die gesamte in der Zelle enthaltene gelöste Substanz nach oben und unten gesetzmäßig verteilt[1]).

Hiernach erhält man also alle für die Auswertung der integrierten Formel

$$\Delta \ln a = \frac{\omega^2}{2RT} \cdot M(1 - \varrho v)(x_2 + x_1) \cdot \Delta x \tag{1b}$$

erforderlichen Daten, und führt man in diese die Zahlengrößen der konstanten Faktoren ein ($\omega^2 = 33{\cdot}6 \cdot 10^6$, $R = 8{\cdot}31 \cdot 10^7$, $\Delta x = 0{\cdot}05$ cm) so ergibt sich für dekadische Logarithmen:

$$\Delta \log a = 4{\cdot}33 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{M}{T} \cdot (1 - \varrho v)(x_2 + x_1) \tag{1c}$$

Elektromotorische Kräfte von ausreichender Genauigkeit lagen teils vor[2]), teils wurden neue Messungen angestellt (vgl. Tabelle 2a und 2b).

Die Gefrierpunktserniedrigungen wurden bestimmt für $AgClO_4$, $TlClO_4$, $KHgCl_3$ und $KCdJ_3$ (Tabelle 4). Hierbei wurden die Temperaturen teils mit zwei BECKMANN-Thermometern (in 0·01° bzw. in 0·002° geteilt) teils mit einem Platinwiderstandsthermometer in der früher beschriebenen Nebenschlußschaltung[3]) ermittelt und nachher

---

[1]) Vgl. die Ausführungen in den drei oben zitierten Abhandlungen von PEDERSEN. [2]) GELBACH, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 4857 (für KJ). COHEN, ISHIKAWA u. MOESVELD, Z. physik. Chem. 105 (1934) 155 (für Tl_2SO_4). [3]) DRUCKER, Z. physik. Chem. COHEN-Festband (1927) 681.

die Lösungen analysiert. Bei $TlClO_4$ geschah dies mittels Leitfähigkeitsmessung, und weil dafür keine Daten in der Literatur vorlagen, so wurden sie ebenfalls bestimmt (vgl. Tabelle 3).

Für die anderen Salze konnten Literaturmessungen benutzt werden[1]).

Die spezifischen Gewichte der Lösungen wurden mit OSTWALD-Pyknometern von etwa 25 cm³ Kapazität so genau bestimmt, wie das in dieser Weise möglich ist, d. h. auf etwa 0·002 %. Die Wägungen sind auf Vakuum reduziert[2]) (siehe Tabelle 1).

Ergebnisse.

Tabelle 1. Spezifische Gewichte.

$t°$ = Celsiustemperatur, g = Gramm/kg Lösung, γ = Gramm/Gramm Wasser, c = Mol/Liter, s_t^t und s_4^t = Dichten.

$t°$	g	γ	c	s_t^t	s_4^t
			1. $CsJO_3$.		
20·0	15·26	0·01551	0·0502	1·01313	1·01134
			2. $NaJO_3$.		
19·8	37·26	0·03870	0·1945	1·03370	1·03191
	28·23	0·02905	0·1462	1·02538	1·02361
	18·62	0·01898	0·0935	1·01665	1·01489
	10·26	0·01037	0·0523	1·00912	1·00738
30·00	37·26	0·03870	0·1940	1·03325	1·02875
	28·23	0·02905	0·1457	1·02501	1·02055
	18·62	0·01898	0·0932	1·01642	1·01199
	10·26	0·01037	0·0522	1·00900	1·00462
			3. HJO_3.		
20·15	50·62	0·05332	0·3000	1·04449	1·04260
	42·88	0·04480	0·2524	1·03752	1·03564
	34·25	0·03547	0·2001	1·02985	1·02799
	21·05	0·02150	0·1216	1·01818	1·01634
	17·39	0·01770	0·1006	1·01504	1·01320
	10·94	0·01106	0·0627	1·00938	1·00756
	8·76	0·00884	0·0502	1·00757	1·00575
	5·66	0·00569	0·0322	1·00488	1·00307
	4·64	0·00466	0·0264	1·00404	1·00223

[1]) Für HJO_3 Bestimmungen von E. ABEL, REDLICH und HERSCH (Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 112). — KJO_3 sowie $NaJO_3$ sind gemessen von ROTH und A. ABEL (siehe: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 5. Aufl., I. Erg.-Bd.). — Bei $CsJO_3$ wurden die Werte von KJO_3 und bei $LiJO_3$ die Zahlen derselben Autoren für $CsClO_3$ verwendet. [2]) Die Auftriebskorrektur der Lösung beträgt bekanntlich etwa 0·1%. Ändert sich der Barometerstand um 1 cm Hg, so bedeutet das eine Änderung der Korrektur um mehr als 1%. Dies muß beachtet werden, wenn das Pyknometer bis zur Grenze seiner Leistungsfähigkeit ausgenutzt werden soll.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$t°$	g	γ	c	s_t^t	s_4^t
			4. $LiJO_3$.		
30·0	82·42	0·09014	0·4858	1·07502	1·07035
	57·25	0·06073	0·3294	1·05107	1·04650
	40·09	0·04176	0·2272	1·03532	1·03081
	27·21	0·02797	0·1525	1·02374	1·01929
	14·23	0·01443	0·0790	1·01230	1·00789
			5. $AgClO_4$.		
29·9	174·70	0·21167	0·9770	1·15888	1·15388
	98·94	0·10980	0·5150	1·08431	1·07963
	66·42	0·07114	0·3366	1·05510	1·05054
	43·54	0·04553	0·2263	1·03559	1·03111
	21·67	0·02214	0·1082	1·01743	1·01303
	10·64	0·01076	0·0517	1·00867	1·00642
			6. $TlClO_4$.		
30·0	87·27	0·09562	0·3080	1·07590	1·07123
	67·72	0·07265	0·2352	1·05797	1·05337
	48·78	0·05127	0·1665	1·04104	1·03651
	32·75	0·03386	0·1103	1·02721	1·02274
	18·13	0·01847	0·0603	1·01488	1·01047
	9·63	0·00973	0·0319	1·00786	1·00348
			7. $CdSO_4$.		
30·0	51·93	0·05478	0·2607	1·05139	1·04682
	40·16	0·04184	0·1994	1·03946	1·03494
	26·36	0·02705	0·1291	1·02562	1·02115
	13·78	0·01397	0·0668	1·01333	1·00892
			8. Tl_2SO_4.		
30·0	49·378	0·05194	0·1019	1·04706	1·04242
	45·465	0·04763	0·0935	1·04317	1·03864
	32·609	0·03371	0·0663	1·03065	1·02614
	23·225	0·02378	0·0468	1·02170	1·01726
			9. $BaBr_2$.		
20·15	57·71	0·06124	0·2040	1·05300	1·05111
	29·58	0·03048	0·1018	1·02610	1·02476
	15·01	0·01524	0·0584	1·01339	1·01157
30·0	57·71	0·06124	0·2034	1·05239	1·04783
	29·58	0·03048	0·1015	1·02626	1·02182
	15·01	0·01524	0·0582	1·01317	1·00879
			10. CdJ_2.		
20·15	159·26	0·18944	0·5009	1·14928	1·14720
	85·36	0·09335	0·2502	1·07542	1·07347
	69·45	0·07464	0·2008	1·06061	1·05873
	52·74	0·05568	0·1502	1·04547	1·04357
	35·84	0·03718	0·1007	1·03057	1·02873
	35·68	0·03699	0·1002	1·03042	1·02855
	18·60	0·01895	0·0515	1·01575	1·01391
	7·29	0·00735	0·0200	1·00613	1·00435

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$t°$	g	γ	c	s_t^t	s_4^t
30·0	61·47	0·06550	0·1755	1·05333	1·04882
	53·73	0·05678	0·1535	1·04629	1·04176
	45·49	0·04765	0·1285	1·03910	1·03458
	34·16	0·03536	0·0954	1·02914	1·02468
	24·33	0·02493	0·0675	1·02067	1·01625
	15·34	0·01558	0·0423	1·01298	1·00860
	8·27	0·00834	0·0226	1·00700	1·00264
			11. $KCdJ_3$.		
20·0	223·09	0·28713	0·5050	1·20694	1·20480
	98·12	0·10879	0·1992	1·08220	1·08029
	51·12	0·05387	0·0999	1·04141	1·03952
	26·17	0·02687	0·0499	1·02130	1·01948
	10·45	0·01049	0·0197	1·00835	1·00656
30·0	135·68	0·15698	0·2654	1·11723	1·04011
	95·70	0·10582	0·1846	1·08096	1·02746
	47·89	0·05030	0·0931	1·03467	1·01511
	23·85	0·02444	0·0453	1·01484	1·00947
			12. $KHgCl_3$.		
30·0	87·27	0·09562	0·2702	1·07590	1·07123
	67·72	0·07265	0·2060	1·05797	1·05337
	48·78	0·05127	0·1459	1·04104	1·03651
	32·75	0·03386	0·0972	1·02721	1·02274
	18·13	0·01847	0·0529	1·01488	1·01047
	9·63	0·00973	0·0279	1·00786	1·00348

Tabelle 2a. EMK der Kette.

$Cd_x^- Hg$ 12 % | CdJ_2, AgJ (m, fest) | Ag^+ bei 20·15° und 30·0°

m = Mol/kg Wasser, c = Mol/Liter, E = EMK in Millivolt.

c_{20}	m	$E_{20\cdot15}$	$E_{30\cdot0}$	$-\frac{\Delta\varepsilon_{20\cdot15}}{\Delta \log m}$	$-\frac{\Delta\varepsilon_{30\cdot0}}{\Delta \log m}$
0·5009	0·5174	351·6	—	32·2	—
0·2502	0·2549	361·5	362·7	30·5	32·5
0·1502	0·1541	$368·3_8$	370·0	32·1	32·6
0·1002	0·1010	$374·1_0$	375·8	33·2	32·4
0·0515	$0·0517_6$	$383·7_4$	385·2	41·3	44·6
0·0200	$0·0200_7$	$400·7_5$	403·6		

Tabelle 2b. EMK der Kette.

$Cd_x^- Hg$ 12% | $CdSO_4$, m | Hg_2SO_4 fest | Hg^+ bei 18°.

c_{20}	m	$E_{17\cdot5°}$	$-\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta \log m}$
0·2011	0·2018	1067·7	
0·100₅	0·1012	1075·3	25·5
0·0502₅	0·05050	1083·9	26·6
0·02012	0·02015	1095·2	28·3

Tabelle 3. Spezifische ($\varkappa$) und molare (λ) Leitfähigkeit von Tl_2SO_4 bei 20·1°.

$\varkappa$ korr. für Wasser ($2\cdot10^{-6}$).

$\lambda = 125{\cdot}4 - 48{\cdot}0\sqrt{c} - 51\,c + 193\,c^2$.

c	$\varkappa\cdot10^3$	λ	$\lambda_{\text{ber.}}$
0·1498	15·51	103·5	103·5
0·1346	14·05	104·4	104·4
0·1173	12·40	105·6	105·6
0·1090	11·59	106·3	106·3
0·0858	9·32₇	108·3	108·3
0·0674₈	7·43₇	110·3	110·3
0·04667	5·290	113·1	113·0
0·02563	2·987	116·6	116·6
0·01410	1·678	119·2	119·3
0·0997	1·109	120·2	120·2

Tabelle 4. Gefrierpunktserniedrigungen.

m = Mol/kg Wasser, δ = Depression.

m	c_{20}	δ	i
	1. $KHgCl_3$.		
0·1697	0·1672	0·622	1·97₂
0·1334	0·1317	0·511	2·06₀
0·1022	0·1014	0·413	2·17₂
0·0746	0·0743	0·317	2·29
0·0316	0·0315	0·151	2·57
	2. $KCdJ_3$.		
0·2454	0·2379	0·928	2·03₄
0·1490	0·1462	0·592	2·14₀
0·0751	0·0743	0·330	2·36
0·0318	0·0316	0·168	2·84
	3. $AgClO_4$.		
0·4535	0·4441	1·512	1·793
0·3744	0·3679	1·261	1·812
0·2996	0·2953	1·015	1·825
0·2148	0·2125	0·733	1·838
0·0870	0·0866	0·304	1·88

m	c_{20}	δ	i
	4. $TlClO_4$.		
0·1359	0·1346	0·4425	1·752
0·1098	0·1090	0·3625	1·777
0·0902	0·0898	0·3035	1·810
0·0695	0·0691	0·2370	1·835
0·0458₀	0·0456₄	0·1570	1·845
0·0174₁	0·01738	0·0610	1·886
0·00863	0·00862	0·0305	1·90₂
0·00432	0·00432	0·0155	1·93
0·1359	0·1346	0·443₅	1·755
0·1069	0·1059	0·357₀	1·796
0·0657	0·0653	0·224₀	1·83₅
0·0421	0·0420	0·145₀	1·86
0·1750	0·1730	0·5670	1·744
0·1494	0·1480	0·4870	1·756

Tabelle 5. Zentrifugenversuche.

x = Abstand von der Achse in cm, Z = Skalenstrichverschiebung in cm, $\vartheta = M(1-\varrho v)$, c_0 = Anfangskonzentration, x_a am Meniscus, x_e am Boden, x_0 Stelle unverändert gebliebener Konzentration. Andere Zeichen siehe im Text.

1. KJ.

$M = 166·0$, $x_a = 6·70$, $c_0 = 0·1000$, $\mu = 0·0258$, $A = 13·24$,
$T = 306·2$, $x_e = 7·14$, $x_0 = 6·93$, $\Delta \log a' = 1·97\ \Delta \log c - 0·37\ \Delta\sqrt{c}$.

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·75	0·0160	0·0024	0·0909	0·705	0·022	0·021
6·80	0·0166	0·0025	0·0933	0·704	0·023	0·021
6·85	0·0173	0·0026	0·0958	0·704	0·023	0·021
6·90	0·0181	0·0027	0·0984	0·703	0·023	0·022
6·95	0·0190	0·0029	0·1012	0·703	0·023	0·022
7·00	0·0199	0·0030	0·1040	0·702	0·023	0·023
7·05	0·0210	0·0032	0·1070	0·702	0·024	0·023
7·10	0·0225		0·1102	0·701		

2. KJ.

$M = 166·0$, $x_a = 6·64$, $c_0 = 0·2000$, $\mu = 0·0255$, $A = 13·24$,
$T = 305·6$, $x_e = 7·14$, $x_0 = 6·90$, $\Delta \log a' = 1·97\ \Delta \log c - 0·37\ \Delta\sqrt{c}$.

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·70	(0·0313)	0·0047	0·1800	0·688	0·022	0·020
6·75	0·0322	0·0049	0·1847	0·687	0·022	0·020
6·80	0·0337	0·0051	0·1896	0·686	0·022	0·020
6·85	0·0352	0·0053	0·1947	0·685	0·022	0·021
6·90	0·0368	0·0056	0·2000	0·684	0·022	0·021
6·95	0·0382	0·0058	0·2056	0·683	0·022	0·021
7·00	0·0397	0·0060	0·2114	0·682	0·023	0·022
7·05	0·0414	0·0063	0·2174	0·681	0·023	0·022
7·10	0·0431		0·2237	0·681		

3. KJO_3.

$M = 214·0$, $x_a = 6·72$, $c_0 = 0·1000$, $\mu = 0·0277$, $A = 13·24$.
$T = 305·6$, $x_e = 7·14$, $x_0 = 6·95$, $\Delta \log a' = 2·00\ \Delta \log c - 1·17\ \Delta\sqrt{c} + 0·40\ \Delta c$.

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·75	0·0228	0·0034	0·0854	0·807	0·033	0·028
6·80	0·0244	0·0035	0·0888	0·806	0·033	0·028
6·85	0·0261	0·0037	0·0923	0·805	0·034	0·029
6·90	0·0279	0·0040	0·0960	0·804	0·034	0·029
6·95	0·0298	0·0043	0·1000	0·803	0·034	0·030
7·00	0·0318	0·0046	0·1043	0·801	0·034	0·031
7·05	0·0339	0·0049	0·1089	0·799	0·034	0·032
7·10	0·0362		0·1138	0·799		

4. $NaJO_3$.

$M = 197·9$, $x_a = 6·65$, $c_0 = 0·0923$, $\mu = 0·0250$, $A = 13·24$.
$T = 306·5$, $x_e = 7·14$, $x_0 = 6·91$, $\Delta \log a' = 2·00\ \Delta \log c - 1·19\ \Delta\sqrt{c} + 0·52\ \Delta c$.

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·70	0·0193	0·0031	0·0779	0·862	0·032	0·029
6·75	0·0205	0·0033	0·0810	0·862	0·033	0·029
6·80	0·0218	0·0035	0·0843	0·861	0·033	0·030
6·85	0·0232	0·0037	0·0878	0·861	0·033	0·030
6·90	0·0247	0·0040	0·0915	0·860	0·033	0·031
6·95	0·0263	0·0042	0·0955	0·860	0·034	0·032
7·00	0·0281	0·0045	0·0997	0·860	0·034	0·032
7·05	0·0300	0·0048	0·1042	0·859	0·034	0·033
7·10	0·0321		0·1090	0·859		

Tabelle 5 (Fortsetzung).

5. $LiJO_3$.

$M = 181{\cdot}8$, $x_a = 6{\cdot}84$, $c_0 = 0{\cdot}1000$, $\mu = 0{\cdot}0264$, $A = 13{\cdot}24$.
$T = 306{\cdot}7$, $x_e = 7{\cdot}14$, $x_0 = 6{\cdot}99$, $\Delta \log a' = 2{\cdot}00\ \Delta \log c - 0{\cdot}48\ \Delta \sqrt{c} + 0{\cdot}20\ \Delta c$.

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·85	0·0207		0·0906	0·846		
		0·0031			0·029	0·027
6·90	0·0219		0·0937	0·846		
		0·0032			0·030	0·027
6·95	0·0233		0·0969	0·846		
		0·0034			0·030	0·028
7·00	0·0247		0·1003	0·846		
		0·0036			0·030	0·029
7·05	0·0262		0·1039	0·846		
		0·0039			0·031	0·030
7·10	0·0277		0·1078	0·846		

6. $CsJO_3$.

$M = 307{\cdot}3$, $x_a = 6{\cdot}70$, $c_0 = 0{\cdot}0500$, $\mu = 0{\cdot}0304$, $A = 13{\cdot}24$.
$T = 307{\cdot}2$, $x_e = 7{\cdot}14$, $x_0 = 6{\cdot}94$, $\Delta \log a' = 2{\cdot}00\ \Delta \log c - 1{\cdot}17\ \Delta \sqrt{c} + 0{\cdot}40\ \Delta c$.

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·75	0·0180		0·0400	0·857		
		0·0023			0·0050	0·043
6·80	0·0195		0·0423	0·851		
		0·0025			0·0050	0·044
6·85	0·0211		0·0448	0·850		
		0·0028			0·0050	0·046
6·90	0·0229		0·0476	0·849		
		0·0030			0·0051	0·047
6·95	0·0248		0·0506	0·848		
		0·0032			0·0051	0·047
7·00	0·0270		0·0538	0·847		
		0·0035			0·0051	0·047
7·05	0·0293		0·0573	0·846		
		0·0038			0·0052	0·048
7·10	0·0317		0·0611	0·845		

7. HJO_3.

$M = 175{\cdot}9$, $x_a = 6{\cdot}63$, $c_0 = 0{\cdot}1000$, $\mu = 0{\cdot}0256$, $A = 13{\cdot}24$.
$T = 309{\cdot}5$, $x_e = 7{\cdot}14$, $x_0 = 6{\cdot}90$, $\Delta \log a' = 2{\cdot}06\ \Delta \log c - 2{\cdot}09\ \Delta \sqrt{c} + 0{\cdot}51\ \Delta c$.

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·65	(0·0198)		0·0828	0·847		
		0·0030			0·028	0·023
6·70	0·0212		0·0858	0·846		
		0·0032			0·028	0·023
6·75	0·0225		0·0890	0·845		
		0·0034			0·028	0·024
6·80	0·0240		0·0924	0·844		
		0·0036			0·028	0·024
6·85	0·0257		0·0960	0·843		
		0·0039			0·029	0·025
6·90	0·0277		0·1000	0·843		
		0·0042			0·029	0·026
6·95	0·0298		0·1043	0·843		
		0·0046			0·029	0·026
7·00	0·0322		0·1089	0·842		
		0·0050			0·029	0·027
7·05	0·0348		0·1139	0·841		
		0·0054			0·029	0·028
7·10	0·0378		0·1193	0·841		

8. HJO_3.

$M = 175{\cdot}9$, $x_a = 6{\cdot}72$, $c_0 = 0{\cdot}2000$, $\mu = 0{\cdot}0254$, $A = 13{\cdot}24$.
$T = 311{\cdot}6$, $x_e = 7{\cdot}14$, $x_0 = 0{\cdot}694$, $\Delta \log a' = 2{\cdot}06\ \Delta \log c - 2{\cdot}09\ \Delta \sqrt{c} + 0{\cdot}51\ \Delta c$.

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·75	0·0472		0·1693	0·836		
		0·0073			0·028	0·023
6·80	0·0501		0·1766	0·835		
		0·0078			0·028	0·024
6·85	0·0537		0·1844	0·834		
		0·0084			0·028	0·024
6·90	0·0578		0·1928	0·833		
		0·0090			0·028	0·024
6·95	0·0626		0·2018	0·832		
		0·0098			0·028	0·025
7·00	0·0682		0·2116	0·831		
		0·0106			0·029	0·026
7·05	0·0750		0·2222	0·830		
		0·0117			0·029	0·028
7·10	0·0830		0·2339	0·828		

Tabelle 5 (Fortsetzung).

9. $AgClO_4$.

$M = 207{\cdot}3,\ x_a = 6{\cdot}64,\ c_0 = 0{\cdot}1000,\ \mu = 0{\cdot}0176,\ A = 13{\cdot}24.$

$T = 307{\cdot}2,\ x_e = 7{\cdot}14,\ x_0 = 6{\cdot}90,\ \Delta \log a' = 2{\cdot}00\ \Delta \log c - 0{\cdot}67\ \Delta\sqrt{c} + 0{\cdot}31\ \Delta c.$

x	Z	Δc	c	ϑ	Δ log a	Δ log a′
6·70	0·0116		0·0887	0·780		
		0·0026			0·031	0·024
6·75	0·0124		0·0913	0·780		
		0·0027			0·031	0·024
6·80	0·0132		0·0940	0·780		
		0·0029			0·031	0·024
6·85	0·0140		0·0969	0·780		
		0·0031			0·032	0·026
6·90	0·0149		0·1000	0·780		
		0·0033			0·032	0·026
6·95	0·0157		0·1033	0·779		
		0·0035			0·032	0·028
7·00	0·0166		0·1068	0·779		
		0·0037			0·032	0·027
7·05	0·0175		0·1105	0·779		
		0·0039			0·032	0·027
7·10	0·0185		0·1144	0·779		

10. $AgClO_4$.

$M = 207{\cdot}3,\ x_a = 6{\cdot}69,\ c_0 = 0{\cdot}2000,\ \mu = 0{\cdot}0175,\ A = 13{\cdot}24.$

$T = 307{\cdot}0,\ x_e = 7{\cdot}14,\ x_0 = 6{\cdot}93,\ \Delta \log a' = 2{\cdot}00\ \Delta \log c - 0{\cdot}67\ \Delta\sqrt{c} + 0{\cdot}31\ \Delta c.$

x	Z	Δc	c	ϑ	Δ log a	Δ log a′
6·70	0·0247		0·1729	0·777		
		0·0055			0·030	0·026
6·75	0·0261		0·1784	0·777		
		0·0058			0·031	0·026
6·80	0·0276		0·1842	0·777		
		0·0061			0·031	0·027
6·85	0·0292		0·1903	0·776		
		0·0065			0·031	0·027
6·90	0·0308		0·1968	0·776		
		0·0068			0·031	0·028
6·95	0·0324		0·2036	0·776		
		0·0072			0·032	0·028
7·00	0·0341		0·2108	0·775		
		0·0076			0·032	0·029
7·05	0·0360		0·2184	0·775		
		0·0080			0·031	0·029
7·10	0·0380		0·2264	0·775		

11. $TlClO_4$.

$M = 303{\cdot}5,\ x_a = 6{\cdot}66,\ c_0 = 0{\cdot}1000,\ \mu = 0{\cdot}0236,\ A = 13{\cdot}24.$

$T = 306{\cdot}1,\ x_e = 7{\cdot}14,\ x_0 = 6{\cdot}92,\ \Delta \log a' = 1{\cdot}94\ \Delta \log c - 0{\cdot}50\ \Delta\sqrt{c} - 0{\cdot}20\ \Delta c.$

x	Z	Δc	c	ϑ	Δ log a	Δ log a′
6·75	0·0298		0·0812	0·804		
		0·0050			0·047	0·045
6·80	0·0322		0·0862	0·804		
		0·0054			0·047	0·045
6·85	0·0350		0·0916	0·804		
		0·0059			0·047	0·046
6·90	0·0379		0·0975	0·803		
		0·0063			0·048	0·046
6·95	0·0408		0·1038	0·803		
		0·0068			0·048	0·046
7·00	0·0438		0·1106	0·803		
		0·0074			0·049	0·047
7·05	0·0471		0·1180	0·803		
		0·0079			0·049	0·047
7·10	0·0508		0·1259	0·802		

12. $TlClO_4$.

$M = 303{\cdot}5,\ x_a = 6{\cdot}68,\ c_0 = 0{\cdot}2000,\ \mu = 0{\cdot}0235,\ A = 13{\cdot}24.$

$T = 305{\cdot}6,\ x_e = 7{\cdot}14,\ x_0 = 6{\cdot}93,\ \Delta \log a' = 1{\cdot}94\ \Delta \log c - 0{\cdot}50\ \Delta\sqrt{c} - 0{\cdot}20\ \Delta c.$

x	Z	Δc	c	ϑ	Δ log a	Δ log a′
6·75	0·0597		0·1612	0·801		
		0·0100			0·047	0·043
6·80	0·0643		0·1712	0·801		
		0·0108			0·047	0·043
6·85	0·0693		0·1820	0·801		
		0·0117			0·047	0·044
6·90	0·0748		0·1937	0·800		
		0·0126			0·048	0·044
7·95	0·0808		0·2063	0·800		
		0·0137			0·048	0·044
7·00	0·0872		0·2200	0·799		
		0·0150			0·048	0·045
7·05	0·0944		0·2350	0·798		
		0·0160			0·049	0·045
7·10	0·1023		0·2510	0·796		

Tabelle 5 (Fortsetzung).

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
			13. Tl_2SO_4.			
	$M = 504{\cdot}9$, $x_a = 6{\cdot}65$, $c_0 = 0{\cdot}0600$, $\mu = 0{\cdot}0520$, $A = 13{\cdot}24$.					
	$T = 309{\cdot}0$, $x_e = 7{\cdot}14$, $x_0 = 6{\cdot}92$, $\Delta \log a' = 2{\cdot}08\, \Delta \log c - 0{\cdot}39\, \Delta \sqrt{c}$.					
6·70	0·0462	0·0036	0·0405	0·908	0·086	0·073
6·75	0·0517	0·0040	0·0441	0·908	0·087	0·075
6·80	0·0580	0·0045	0·0481	0·907	0·088	0·077
6·85	0·0653	0·0051	0·0526	0·907	0·088	0·079
6·90	0·0737	0·0057	0·0577	0·906	0·089	0·081
6·95	0·0832	0·0065	0·0634	0·905	0·089	0·083
7·00	0·0941	0·0073	0·0699	0·904	0·090	0·086
7·05	0·1068		0·0773	0·903		
			14. $CdSO_4$.			
	$M = 208{\cdot}5$, $x_a = 6{\cdot}62$, $c_0 = 0{\cdot}1000$, $\mu = 0{\cdot}0287$, $A = 13{\cdot}24$.					
	$T = 309{\cdot}5$, $x_e = 7{\cdot}11$, $x_0 = 6{\cdot}91$, $\Delta \log a' = 1{\cdot}26\, \Delta \log c - 0{\cdot}88\, \Delta \sqrt{c}$.					
6·65	0·0352	0·0049	0·0675	0·957	0·037	0·030
6·70	0·0394	0·0054	0·0724	0·957	0·038	0·030
6·75	0·0439	0·0061	0·0778	0·956	0·038	0·031
6·80	0·0489	0·0068	0·0839	0·955	0·038	0·033
6·85	0·0547	0·0076	0·0907	0·954	0·038	0·033
6·90	0·0612	0·0086	0·0983	0·953	0·039	0·034
6·95	0·0685	0·0096	0·1069	0·952	0·039	0·034
7·00	0·0766	0·0106	0·1165	0·949	0·039	0·035
7·05	0·0853		0·1273	0·947		

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$	$\log \zeta$
			15. CdJ_2.				
	$M = 366{\cdot}2$, $x_a = 6{\cdot}66$, $c_0 = 0{\cdot}1000$, $\mu = 0{\cdot}0584$, $A = 4{\cdot}47$.						
	$T = 306{\cdot}4$, $x_e = 7{\cdot}14$, $x_0 = 6{\cdot}93$, $\Delta \log a' = 1{\cdot}19\, \Delta \log c - 0{\cdot}25\, \Delta c$.						
6·75	0·0356	0·0073	0·0679	0·820	0·057	0·052	0·056
6·80	0·0408	0·0084	0·0752	0·819	0·058	0·052	0·058
6·85	0·0470	0·0097	0·0836	0·817	0·058	0·054	0·057
6·90	0·0540	0·0111	0·0933	0·815	0·058	0·055	0·056
6·95	0·0618	0·0127	0·1044	0·813	0·059	0·056	0·058
7·00	0·0712	0·0147	0·1171	0·811	0·059	0·058	0·059
7·05	0·0823		0·1318	0·809			
			16. CdJ_2.				
	$M = 366{\cdot}2$, $x_a = 6{\cdot}75$, $c_0 = 0{\cdot}0500$, $\mu = 0{\cdot}0587$, $A = 4{\cdot}47$.						
	$T = 305{\cdot}5$, $x_e = 7{\cdot}14$, $x_0 = 6{\cdot}97$, $\Delta \log a' = 2{\cdot}74\, \Delta \log c - 9{\cdot}0\, \Delta \sqrt{c} + 7{\cdot}1\, \Delta c$.						
6·80	0·0162	0·0033	0·0363	0·830	0·059	0·051	0·064
6·85	0·0189	0·0039	0·0396	0·829	0·059	0·054	0·061
6·90	0·0219	0·0045	0·0435	0·828	0·059	0·054	0·063
6·95	0·0255	0·0052	0·0480	0·826	0·060	0·055	0·060
7·00	0·0295	0·0060	0·0532	0·824	0·060	0·056	0·059
7·05	0·0340	0·0070	0·0592	0·822	0·060	0·057	0·061
7·10	0·0390		0·0662	0·820			

Tabelle 5 (Fortsetzung).

17. CdJ_2.

$M = 366{\cdot}2,\ x_a = 6{\cdot}69,\ c_0 = 0{\cdot}0200,\ \mu = 0{\cdot}0590,\ A = 4{\cdot}47.$

$T = 305{\cdot}7,\ x_e = 7{\cdot}14,\ x_0 = 6{\cdot}93,\ \Delta \log a' = 1{\cdot}98\ \Delta \log c - 2{\cdot}70\ \Delta \sqrt{c}.$

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$	$\log \zeta$
6·75	0·0063		0·0148	0·843			
		0·0013			0·059	0·055	0·042
6·80	0·0070		0·0161	0·842			
		0·0014			0·060	0·055	0·036
6·85	0·0076		0·0175	0·841			
		0·0015			0·060	0·055	0·041
6·90	0·0084		0·0190	0·840			
		0·0017			0·060	0·055	0·036
6·95	0·0092		0·0207	0·839			
		0·0018			0·061	0·055	0·037
7·00	0·0101		0·0225	0·838			
		0·0020			0·061	0·055	0·042
7·05	0·0112		0·0245	0·837			
		0·0022			0·061	0·055	0·037
7·10	0·0123		0·0267	0·836			

18. $KCdJ_3$.

$M = 532{\cdot}2,\ x_a = 6{\cdot}67,\ c_0 = 0{\cdot}1000,\ \mu = 0{\cdot}0849,\ A = 4{\cdot}47.$

$T = 306{\cdot}3,\ x_e = 7{\cdot}14,\ x_0 = 6{\cdot}93,\ \Delta \log a' = 2{\cdot}72\ \Delta \log c - 4{\cdot}80\ \Delta c + 7{\cdot}5\ \Delta c^2.$

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·70	0·0389		0·0668	0·777		
		0·0055			0·078	0·076
6·75	0·0440		0·0723	0·777		
		0·0063			0·079	0·077
6·80	0·0511		0·0786	0·776		
		0·0072			0·079	0·078
6·85	0·0586		0·0858	0·776		
		0·0085			0·080	0·081
6·90	0·0673		0·0943	0·775		
		0·0095			0·080	0·081
6·95	0·0770		0·1038	0·775		
		0·0109			0·080	0·084
7·00	0·0879		0·1147	0·774		
		0·0124			0·081	0·084
7·05	0·1001		0·1211	0·774		
		0·0141			0·082	0·085
7·10	0·1130		0·1412	0·773		

19. $KCdJ_3$.

$M = 532{\cdot}2,\ x_a = 6{\cdot}69,\ c_0 = 0{\cdot}0500,\ \mu = 0{\cdot}0847,\ A = 4{\cdot}47.$

$T = 305{\cdot}8,\ x_e = 7{\cdot}14,\ x_0 = 6{\cdot}94,\ \Delta \log a' = 4{\cdot}46\ \Delta \log c - 15{\cdot}1\ \Delta \sqrt{c} + 12{\cdot}6\ \Delta c.$

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·75	0·0222		0·0354	0·777		
		0·0031			0·079	0·083
6·80	0·0254		0·0385	0·777		
		0·0036			0·080	0·083
6·85	0·0294		0·0421	0·777		
		0·0041			0·081	0·086
6·90	0·0335		0·0462	0·777		
		0·0048			0·081	0·087
6·95	0·0386		0·0510	0·777		
		0·0055			0·082	0·088
7·00	0·0445		0·0565	0·777		
		0·0063			0·082	0·090
7·05	0·0512		0·0628	0·777		
		0·0072			0·083	0·090
7·10	0·0584		0·0701	0·777		

20. $KCdJ_3$.

$M = 532{\cdot}2,\ x_a = 6{\cdot}73,\ c_0 = 0{\cdot}0200,\ \mu = 0{\cdot}0845,\ A = 4{\cdot}47.$

$T = 305{\cdot}5,\ x_e = 7{\cdot}10,\ x_0 = 6{\cdot}95,\ \Delta \log a' = 4{\cdot}89\ \Delta \log c - 21{\cdot}3\ \Delta \sqrt{c} + 24\ \Delta c - 17\ \Delta c^2.$

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
6·75	0·0075		0·0147	0·777		
		0·0011			0·080	0·076
6·80	0·0085		0·0158	0·777		
		0·0012			0·080	0·083
6·85	0·0097		0·0170	0·777		
		0·0014			0·081	0·085
6·90	0·0110		0·0184	0·777		
		0·0016			0·081	0·087
6·95	0·0125		0·0200	0·777		
		0·0018			0·082	0·091
7·00	0·0142		0·0218	0·777		
		0·0020			0·083	0·092
7·05	0·0161		0·0238	0·777		
		0·0023			0·083	0·093
7·10	0·0182		0·0261	0·777		

Tabelle 5 (Fortsetzung).

x	Z	Δc	c	ϑ	$\Delta \log a$	$\Delta \log a'$
			21. $KHgCl_3$.			
		$M = 346{\cdot}7$, $x_a = 6{\cdot}67$, $c_0 = 0{\cdot}1000$, $\mu = 0{\cdot}0385$, $A = 13{\cdot}24$.				
		$T = 308{\cdot}2$, $x_e = 7{\cdot}14$, $x_0 = 6{\cdot}93$, $\Delta \log a' = 2{\cdot}60\, \Delta \log c - 3{\cdot}80\, \Delta c + 1{\cdot}1\, \Delta c^2$.				
6·70	0·0476		0·0716	0·763		
		0·0050			0·050	0·058
6·75	0·0530		0·0766	0·763		
		0·0055			0·051	0·058
6·80	0·0593		0·0821	0·762		
		0·0062			0·051	0·060
6·85	0·0669		0·0883	0·762		
		0·0070			0·051	0·061
6·90	0·0756		0·0953	0·761		
		0·0079			0·051	0·061
6·95	0·0853		0·1032	0·760		
		0·0089			0·052	0·062
7·00	0·0962		0·1121	0·759		
		0·0100			0·052	0·061
7·05	0·1080		0·1221	0·758		
		0·0112			0·053	0·060
7·10	0·1212		0·1333	0·757		

Besprechung der Ergebnisse.

Der Vergleich der Kolumnen Δ log a und Δ log a' in den vorstehenden Tabellen 5 zeigt teilweise fast vollkommene Übereinstimmung, teilweise jedoch Unterschiede von merklicher Größe. Es erhebt sich die Frage nach den Fehlerquellen.

Fehler in Δ log a. In Gleichung (1b) kann ω^2 um 1% unsicher sein, um ebensoviel der Volumenfaktor $\vartheta = 1 - \varrho v$, und zwar auch dann um nicht mehr, wenn die Dichte bei 20° statt bei der um etwa 10° höheren Zentrifugentemperatur bestimmt ist. Die Versuchsfehler dürften deshalb ±3% nicht übersteigen.

Fehler in Δ log a'. Soweit die elektromotorischen Kräfte der Berechnung zugrunde liegen, — bei KJ, $BaBr_2$, Tl_2SO_4, CdJ_2, $CdSO_4$ — darf der Faktor H'/H der Formel (4b) als auf etwa 1% richtig angenommen werden. Bei den kryoskopischen Bestimmungen nach Formel (5b) kann der Fehler merklich größer sein. Die genauesten Messungen — an HJO_3 und den Jodaten — sind wohl nicht viel weniger sicher als die elektrometrischen, beziehen sich aber auf eine Temperatur, die um rund 30° tiefer liegt als die des Zentrifugenversuches, so daß ein systematischer Einfluß ins Spiel kommen kann. Die Bestimmungen an $TlClO_4$, $AgClO_4$, $KHgCl_3$ und $KCdJ_3$ sind an sich etwas weniger genau als jene; es kommt bei ihnen hinzu, daß die Temperaturverschiedenheit wahrscheinlich von größerem Einfluß ist, weil diese Salze weniger normal sind als die der anderen Gruppe[1]).

[1]) Das Thalloion ist bekanntlich zu erheblichem Betrage dimer (vgl. DRUCKER, Z. Elektrochem. 28 (1922) 463); auch bei $KCdJ_3$ liegen verwickelte Gleichgewichte vor. In solchen Fällen pflegt ein merklicher Temperatureinfluß zu bestehen. $KHgCl_3$ steht den binären Elektrolyten etwas näher.

Die auf Grund dieser Umstände zu erwartende Reihenfolge der Substanzen hinsichtlich der Übereinstimmung von $\Delta \log a$ und $\Delta \log a'$ besteht nicht oder wenigstens nur zum Teil. Es müssen also die freilich an sich überhaupt nur mäßig großen Abweichungen noch andere Ursachen haben; und die nächstliegende Vermutung ist die, daß unter Umständen die für die Berechnungen nach Formel (4b) und (5b) verwendeten Konzentrationsänderungen des Zentrifugenversuches noch mit sekundären Unsicherheiten behaftet sein können.

Daß solche durch die benutzten Werte des Refraktionsinkrementes μ verursacht sein sollten, ist sehr wenig wahrscheinlich, denn diese sind relativ auf etwa 1% ihres Wertes zuverlässig, und ein etwaiger systematischer Fehler bei ihrer Bestimmung müßte sich bei allen Stoffen in gleicher Weise äußern. Die Reduktionsfaktoren Δ sind, wie erwähnt, ebenfalls auf höchstens 2% unsicher, und ihr Fehler müßte gleichfalls überall gleich stark zur Geltung kommen. Die Skalenstrichverschiebungen Z sind auf 0·0002 cm zuverlässig; ihr Fehler kann im logarithmischen Aktivitätsgradienten mit höchstens 0·0002 zur Geltung kommen, also relativ stärker bei den leichten Substanzen als bei den schweren; und auch dies entspricht nicht der Unregelmäßigkeit der Abweichungen für die verschiedenen Stoffe.

Es bleibt nur der Schluß übrig, daß ein kleiner systematischer Fehler der optischen Konzentrationsbestimmung vorliegt, auf der ja die Berechnung von $\Delta \log a'$ beruht. Das folgt auch aus dem Umstande, daß in allen Fällen die Zunahme der Gradienten mit x bei $\Delta \log a'$ größer ist als bei $\Delta \log a$. Die Erwägungen über eine solche Fehlerquelle waren jedoch bis jetzt ohne Erfolg.

Sie müßte dahin wirken, daß die Konzentrationszunahmen bei kleinen Werten von x zu klein, bei großen x zu groß gefunden werden. Das könnte durch eine mechanische Deformation der Zelle durch den Zentrifugaldruck verursacht werden. Daß die 10 mm dicken Quarzfenster sich durchbiegen und dadurch einen Linseneffekt veranlassen sollten, darf wohl nicht angenommen werden. Näher liegt die Vermutung eines Prismeneffektes. Denn die elastischen Dichtungsringe der Zelle werden unter dem Zentrifugaldruck etwas nachgeben, und zwar nahe dem Zellboden stärker als weiter nach innen, so daß die Ablenkung und damit die Konzentrationszunahme am Boden stärker vergrößert wird als nahe dem Meniscus. Indessen hat eine approximative Berechnung erwiesen, daß eine solche Deformation bei den benutzten Zellen einen Prismenwinkel von nicht mehr als etwa 10′ ergeben

würde, entsprechend Korrektionen in Z und demzufolge in $\Delta \log a'$ von nicht mehr als höchstens 2%. Auch dies ist nicht ausreichend und die Aufklärung steht also vorläufig noch aus[1]).

Ein wichtiger Umstand ist aber der folgende. Wie aus der Tabelle 2a hervorgeht, ist bei Cadmiumjodid etwas oberhalb von $c = 0\cdot1$ die Konzentration praktisch proportional zur Aktivität (während das in der Richtung gegen höhere Verdünnung keineswegs mehr der Fall ist)[2]). Demnach darf auf die Tabelle 5, 15 die Berechnung nach der oben angeführten Formel (7c) angewendet werden, und wie die Kolumne für $\log \zeta$ zeigt, ist hier in der Tat $\Delta \log a = \log \zeta$. Nun entfallen bei dieser relativen Berechnung mehrere der Fehlermöglichkeiten, die bei der absoluten Berechnung [nach (7a)] zur Geltung kommen können. Die auch hier vorhandene Abweichung von $\Delta \log a'$ bei kleinem Werte von x darf also in der Tat auf einen sekundären Fehler in der absoluten Bestimmung von Δc zurückgeführt werden.

Die vorstehenden Erörterungen führen zu folgendem Schlusse.

„Die absolute Berechnung der Konzentrationsverteilung im Zentrifugenversuche, welche angewendet werden muß, falls Aktivität und Konzentration einander nicht proportional sind — wie bei Elektrolyten — ist gegenwärtig[3]) noch mit sekundären Fehlern der Konzentrationsbestimmung behaftet. Der Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration kann deshalb aus Ultrazentrifugenbestimmungen vorläufig nur mit einer Genauigkeit abgeleitet werden, die der gleich ist, welche eine Doppelkettenmessung auf 0·1 mV oder eine auf 0·5% sichere kryoskopische Bestimmung gewährt.

Darf — wie bei Nichtelektrolyten — die relative Berechnung

---

[1]) Eine Untersuchung in dieser Richtung ist im Laboratorium zu Uppsala im Gange. [2]) Dies beruht offenbar auf einer zufälligen Kompensation in diesem Konzentrationsgebiete. Einerseits zerfällt das komplexe Ion CdJ_3' mit fortschreitender Verdünnung, andererseits auch der nichtdissoziierte Anteil CdJ_2. Gleichen beide Effekte einander aus, so bleibt die Aktivität der Konzentration proportional, obwohl ihr Verhältnis keineswegs, wie bei Nichtelektrolyten, gleich 1 ist. Der Verlauf von a mit c steht übrigens in engem Zusammenhange mit dem des spezifischen Volumens (siehe unten S. 376).

Bereits Pedersen (loc. cit.) bemerkte bei seinem Versuche mit CdJ_2, dessen Ergebnis mit dem unseren durchaus in Übereinstimmung steht, daß die Näherungsformel (7c) weit besser zutraf, als seine strengere Berechnung mit Hilfe von aus Tabellen entnommenen Aktivitätskoeffizienten. Er erklärte das durch die Unsicherheit dieser Werte, die denn auch in der Tat beträchtlich falsch sind. Die obenstehende Betrachtung zeigt, warum in diesem Falle die Näherungsformel angewendet werden darf. [3]) Die Zentrifugenversuche sind im Sommer 1934 ausgeführt worden.

angewendet werden, so wird — von außergewöhnlichen Fällen abgesehen — die Unsicherheit eines daraus abgeleiteten Molargewichtes nicht größer sein, als etwa 3 %.“

Wie eingangs erwähnt, muß der Aktivitätsgradient im Ultrazentrifugenversuch vom Zentrifugaldruck abhängen, wenn das spezifische Volumen des gelösten Stoffes sich mit der Konzentration ändert. Ohne hier näher auf die thermodynamische Begründung dieses Zusammenhanges einzugehen, wollen wir an einigen quantitativen Daten die Größe des Druckeinflusses betrachten.

Bei CdJ_2 (Tabelle 5, 15) finden wir den Einfluß praktisch gleich Null, weil in diesem Falle das spezifische Volumen im untersuchten Gebiet nahezu unabhängig von der Konzentration ist. Unsere Dichtemessungen bei 20° in Tabelle 1 lassen sich von $\gamma = 0{\cdot}1$ abwärts durch

$$V_{\text{ber.}} = \frac{1+\gamma}{s} = 1{\cdot}00178 + 0{\cdot}1630\,\gamma + 0{\cdot}325\,\gamma^2 - 1{\cdot}60\,\gamma^3$$

darstellen, so daß

$$v = \frac{dV}{d\gamma} = 0{\cdot}1630 + 0{\cdot}650\,\gamma - 4{\cdot}80\,\gamma^2.$$

Es wird also $dv/d\gamma = 0$ bei etwa $\gamma = 0{\cdot}067$ ($c \approx 0{\cdot}18$), und v passiert ein flaches Maximum. Dies ist das gleiche Konzentrationsgebiet, in dem nach Tabelle 2a Aktivität und Konzentration einander proportional sind. Ihm liegt das Konzentrationsintervall der Tabelle 5, 15 nahe.

Für Thalliumsulfat haben Cohen, Ishikawa und Moesveld (loc. cit.) die Abhängigkeit der Doppelkettenspannung vom Drucke direkt gemessen. 1 Atm. Überdruck erhöhte bei 30° die Spannung um $\tau = (\tau_0 - 14\,c)$ Mikrovolt; demnach wird der Einfluß auf das gelöste Salz allein durch $-14{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ Volt dargestellt. In unserem Zentrifugenversuche berechnet sich der Druck bei $x = 6{\cdot}70$ zu 75 und bei $x = 7{\cdot}05$ zu 145 Atm., die Konzentrationen sind $c = 0{\cdot}04$ und $c = 0{\cdot}076$. Der Aktivitätslogarithmus ist danach durch den Druck um $\frac{42 \cdot 10^{-6}}{30 \cdot 10^{-3}} = 0{\cdot}0014$ bei $c = 0{\cdot}04$ und um $\frac{154 \cdot 10^{-6}}{30 \cdot 10^{-3}} = 0{\cdot}0051$ bei $c = 0{\cdot}076$ verkleinert, d. h. $\Delta \log a'$ ist über dieses Intervall um

$$\xi = 0{\cdot}0051 - 0{\cdot}0014 = 0{\cdot}004$$

zu groß ausgefallen. Für ein Intervall $\Delta x = 0{\cdot}05$ cm entspricht dies $0{\cdot}0006$ (oder weniger als 1 % in $\Delta \log a$).

Dasselbe Resultat folgt aus den mit den unseren übereinstimmenden Dichtemessungen derselben Autoren.

Die Korrektion ist in diesem Falle bestimmt durch den Unterschied des jeweiligen spezifischen Volumens v gegen seinen Grenz-

wert v_0 bei unendlicher Verdünnung[1]). Diesen ergeben die Messungen zu $v-v_0=0{\cdot}14\,\gamma$. Mißt man den Druck in Atmosphären, so ist $R=83$, und mit dem Molargewicht $M=505$ und der Temperatur $T=303$ findet man dann für das gleiche Intervall wie oben

$$\xi=0{\cdot}0087\;(145\cdot 0{\cdot}0055-75\cdot 0{\cdot}0029)=0{\cdot}005,$$

während die EMK zu 0·006 geführt hat.

Eine etwaige Solvatation des gelösten Stoffes wird bekanntlich bei einer verdünnten Lösung (vgl. S. 361, Anm. 2) nicht bemerkt. Ob Lösungen von solchen Konzentrationen, wie sie beim Zentrifugenversuche verwendet zu werden pflegen, in diesem Sinne als verdünnt betrachtet werden dürfen, ist wiederholt erörtert worden[2]). Wir begnügen uns deshalb hier mit dem Hinweis auf ein sehr einfaches Kriterium.

Es seien g Gramm in 1 kg Lösung vorhanden. Ist diese Menge vollständig als Hydrat einer bestimmten Zusammensetzung zu behandeln, so muß g durch g' und der Volumenfaktor $M\,(1-\varrho v)$ des Zentrifugenversuches durch $M'(1-\varrho v')$ ersetzt werden. Es folgt nun direkt aus der Definition des partiellen spezifischen Volumens, ohne Einführung irgendwelcher Annahme, daß

$$M'(1-\varrho v')=M(1-\varrho v)\cdot\frac{1000-g'}{1000-g}=M(1-\varrho v)\frac{1000-g(M'/M)}{1000-g}=h\cdot M(1-\varrho v),$$

woraus die Antwort sich sofort ergibt.

Wenn z. B. Cadmiumsulfat ($M=208{\cdot}5$) in 0·1 mol. Lösung ($g=17$) vollständig als $CdSO_4\cdot 8/3\,H_2O$ vorhanden sein sollte ($M'=256{\cdot}5$), so würde $h=0{\cdot}995$ sein, d. h. praktisch gleich 1. Konzentration oder Hydratation müssen viel höhere Beträge haben, um nennenswerten Effekt zu bewirken.

Herrn Prof. SVEDBERG, mit dessen Erlaubnis und dauernder freundlicher Unterstützung die vorstehende Untersuchung durchgeführt worden ist, bittet der Verfasser seinen besten Dank aussprechen zu dürfen.

Die Nobel-Stiftung stellte für sie eine finanzielle Beihilfe zur Verfügung.

[1]) Die thermodynamische Formel lautet (vgl. etwa LEWIS und RANDALL, Thermodynamics, S. 255 oder: PEDERSEN, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 45):

$$\frac{d\ln a}{dP}=\frac{M}{RT}(v-v_0).$$

[2]) Siehe etwa: LANSING und KRAEMER, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1471.

Uppsala, August 1937.

Die Druckkorrektur des Sedimentationsgleichgewichtes.

Von

C. Drucker.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut zu Uppsala.)

(Eingegangen am 11. 9. 37.)

Am Beispiel des Quecksilberchlorides wird die Korrektur berechnet, welche am Ergebnisse der Sedimentationsgleichgewichtsbestimmung anzubringen ist, um dieses auf gewöhnlichen Druck zu reduzieren. Die Korrektur liegt unterhalb der Meßfehler.

I.

Wenn ein gelöster Stoff bei der Konzentration m (Mol/kg Lösungsmittel) das partielle spezifische Volumen v_m hat, so wird seine Aktivität durch Druckerhöhung um dP vergrößert gemäß

$$\frac{d \ln a}{dP} = \frac{M}{RT} v_m. \quad (1)$$

Hat das Volumen eine konstante Größe (etwa den Grenzwert v_0 für $m = 0$), so gilt

$$\frac{d \ln a_0}{dP} = \frac{M}{RT} \cdot v_0. \quad (1a)$$

Integration zwischen denselben Druckgrenzen zeigt also den absoluten Fehler an, den man durch Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit von v begeht[1]).

Für den Fall, daß diese Konzentrationsabhängigkeit bei einem Nichtelektrolyten auf einem Dimerievorgange beruht, hat schon Tiselius[2]) die Formel abgeleitet, nach welcher im Ultrazentrifugenversuche die Dimeriekonstante durch den Zentrifugaldruck geändert wird. Wir kommen unten auf diese Beziehung zurück.

Bei dem Sedimentationsgleichgewicht in der Ultrazentrifuge, wo Druck und Konzentration Funktionen des Rotationsradius x sind, gilt bekanntlich

$$\frac{d \ln a}{dx} = \frac{\omega^2}{RT} \cdot M(1 - \varrho v) \cdot x. \quad (2)$$

wo ω^2 die Zentrifugalbeschleunigung, ϱ die Dichte der Lösung und für v der Wert v_m einzusetzen ist, welcher der bei x bestehenden Konzentration m zugehört.

---

[1]) Eine etwaige Abhängigkeit des Volumens vom Druck darf außer Betracht bleiben. [2]) Tiselius, Z. physik. Chem. **124** (1926) 449, Formel (17). — Zur quantitativen Prüfung geeignetes Zahlenmaterial lag damals nicht vor.

Setzt man statt v_m dessen Grenzwert v_0 ein, so wird

$$\frac{d \ln a_0}{dx} = \frac{\omega^2}{RT} \cdot M(1 - \varrho v_0)x. \tag{2a}$$

Die Differenz

$$d \ln \frac{a}{a_0} = \frac{\omega^2}{RT} \cdot M \cdot \varrho \cdot (v_0 - v_m) x \, dx, \tag{3}$$

welche also den begangenen Fehler anzeigt, ist von der absoluten Höhe des Zentrifugaldruckes nur entsprechend der Zunahme von x abhängig, vorausgesetzt, daß v und ϱ keine Druckfunktionen sind, d. h. solange die Kompressibilität keine Rolle spielt. Dies darf bei den im Zentrifugenversuche herrschenden Drucken (einige 100 Atmosphären) angenommen werden.

Da weiterhin innerhalb enger Konzentrationsintervalle sowohl ϱ wie v_m in erster Näherung als konstant betrachtet werden dürfen, so erhält man für ein kleines endliches Intervall $x - x'$:

$$\varDelta \ln a - \varDelta \ln a_0 = \ln \frac{a}{a'} - \ln \frac{a_0}{a'_0} = \delta = \frac{\omega^2}{RT} \cdot M \cdot \varrho (v_0 - v_m) \int_{x'}^{x} x \, dx, \tag{4}$$

Der relative Fehler in $\varDelta \ln a$ bzw. in M, den man durch Einführung von v_0 statt v_m begeht, hat also die Gestalt

$$\varepsilon = \frac{\delta}{\varDelta \ln a_0} = \frac{\varrho (v_0 - v_m)}{1 - \varrho v_0}. \tag{5}$$

Er ist unabhängig vom Molargewicht sowohl wie von der Geschwindigkeit der Zentrifuge.

Bei einem partiell dimeren Nichtelektrolyten, dessen Komponenten die von der Konzentration unabhängigen[1]) partiellen spezifischen Volumina v_1 (monomer) und v_2 (dimer) und die Einzelaktivitäten a_1 und a_2 haben, gilt für die Gleichgewichtskonstante bei dem Drucke $P_0 = 0$

$$\ln k_0 = \ln \frac{a_1^2}{a_2}.$$

Sie ändert sich also mit dem Drucke nach

$$\frac{d \ln k}{dP} = \frac{2 \, d \ln a_1}{dP} - \frac{d \ln a_2}{dP} = \frac{M}{RT} \cdot 2(v_1 - v_2). \tag{6}$$

In der Zentrifuge besteht bei der Stelle x der Druck $P = P_m + \varDelta P$, wo P_m den am Meniscus durch die übergelagerte Schutzschicht aus

[1]) Dies besagt also, daß die Konzentrationsabhängigkeit des spezifischen Volumens lediglich auf der Verschiebung des Dimeriegleichgewichtes beruht.

Paraffinöl verursachten Druck und ΔP das Druckintegral von da bis zur Stelle x bedeutet. Hier gilt also

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{M}{RT} \cdot 2(v_1 - v_2)(P_m + \Delta P), \tag{7a}$$

dagegen an der Stelle x'

$$\ln \frac{k'}{k_0} = \frac{M}{RT} \cdot 2 \cdot (v_1 - v_2)(P_m + \Delta P'), \tag{7b}$$

so daß zwischen diesen beiden Stellen eine Änderung um

$$\ln \frac{k}{k'} = \frac{M}{RT} \cdot 2 \cdot (v_1 - v_2)(\Delta P - \Delta P') = \frac{\omega^2}{RT} \cdot M \cdot 2(v_1 - v_2) \cdot \varrho \cdot \int_{x'}^{x} x\,dx \tag{8}$$

eintritt. Dies ist die erwähnte Formel von TISELIUS, welche also bezüglich der Gleichgewichtskonstante denselben Zusammenhang ausdrückt wie oben δ für die Aktivität. Die Druckabhängigkeit wird gleich Null, wenn $v_2 = v_1$, wie in Formel (4) bei $v_m = v_0$.

Sind die Volumen- und Druckgrößen bekannt, so liefert die Formel (7a) den Wert von k für jedes x; und auch damit lassen sich die wahren Gradienten der Aktivität sowie die Druckkorrekturen berechnen.

II.

Ein zur Anwendung der vorstehenden Formeln geeigneter Fall ist der des anorganischen Nichtelektrolyten Mercurichlorid, der in merklichem Grade dimer ist[1]) und dessen Sedimentationsgleichgewicht von PEDERSEN[2]) gemessen wurde. Nach den Bestimmungen von LINHART berechnet sich die Gleichgewichtskonstante unter gewöhnlichem Druck bei 25° zu

$$k_0 = \frac{[HgCl_2]^2}{[Hg_2Cl_4]} = 3{\cdot}46.$$

Das spezifische Volumen ändert sich ebenfalls erheblich mit der Konzentration. Wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, folgt das partielle Molarvolumen von $HgCl_2$ bei 24·9° der empirischen Formel

$$Mv = 47{\cdot}7 + 12\,m - 19\,m^2,$$

wobei der letzte Koeffizient vorläufig noch um einige Einheiten unsicher sein kann. Hieraus ergibt sich für $(HgCl_2)_2$ der Grenzwert

---

1) Vgl. die Verteilung zwischen Wasser und Benzol bzw. Toluol nach: MORSE, Z. physik. Chem. **41** (1902) 722. DRUCKER und GIFFORD, Z. Elektrochem. **18** (1912) 236. LINHART, J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 258. 2) PEDERSEN, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 41, Tabelle 2.

des Molarvolumens zu $2 \cdot 271 \cdot 3 \cdot 0 \cdot 206 = 112 \cdot 0$, und der Unterschied $v_1 - v_2$ (siehe oben) zu $-0 \cdot 030$.

Nunmehr kann die Korrektur des Ultrazentrifugenversuches berechnet werden. Die Druckzunahme folgt aus $dP = \omega^2 \varrho x dx$, wo (für 55000 Touren pro Minute) $\omega^2 = 33 \cdot 2 \cdot 10^6$ Dyn/cm² und ϱ die als konstant angenommene Dichte der Lösung ist. Die absolute Temperatur betrug 305°. Den am Meniscus herrschenden Druck berechnet PEDERSEN zu 145 kg/cm² (d. h. $148 \cdot 10^6$ Dyn/cm²).

Die von ihm angeführten Konzentrationen c (hier mit m gleichgesetzt) sind in der folgenden Tabelle durch etwas abweichende Werte ersetzt worden, weil seitdem Herr KJ. ANDERSSON im hiesigen Institute das Refraktionsinkrement $\mu = dn/dc$ für die benutzte Wellenlänge 366 mμ mittels Differentialprisma gemessen hat, so daß aus den gefundenen Skalenstrichverschiebungen Z sich die absoluten Konzentrationen bei x direkt ableiten lassen, was PEDERSEN mangels Kenntnis von μ nicht hatte vornehmen können. (Die logarithmische Änderung der Konzentrationsverhältnisse wird jedoch dadurch nicht merklich geändert.)

δ kann direkt aus Gleichung (4) abgeleitet werden. Ebenso einfach ist die Benutzung von Gleichung (7) in Verbindung mit dem Verhältnis der Gleichungen (4) und (8), welches nach Einsetzung der Zahlenfaktoren und eines jeweils zwischen c und c' liegenden Mittelwertes die Form annimmt

$$\delta = 0 \cdot 55 \cdot c \cdot \log \frac{k}{k'} = -1 \cdot 0 \cdot 10^{-3} \cdot c. \tag{9}$$

In der Tabelle sind alle Einzelgrößen zusammengestellt.

Darin bedeutet c die Konzentration (Mol/Liter), η_0 den „Polymerisationsgrad" unter gewöhnlichen Verhältnissen, berechnet aus

$$k_0 = 2c \frac{(1 - \eta_0)^2}{\eta_0} = 3 \cdot 46,$$

η den für die Konstante k unter dem Drucke P geltenden. Die anderen Zeichen wurden bereits definiert.

Man sieht, daß k und $\eta - \eta_0$ recht merklich veränderlich sind, dagegen die Korrekturen δ nur kleine Beträge annehmen[1]). Die relative Korrektur ε, der eigentliche Maßstab des Druckeffektes im Zentrifugenversuche, steigt nur von 0·1 bis 0·3% an.

---

[1]) Die Ersetzung von m durch c auch bei dieser Berechnung bedeutet Vernachlässigung der Kompressibilität. Das entspricht einem Fehler von etwa 0·06%, der überdies konstant ist und bei der Differenzbildung wegfällt.

Tabelle 1.

x	μ	C	P	k	η_0	η	δ	$\Delta \log a_0$	$\varepsilon = \frac{\delta}{\Delta \log a_0}$
6·50	0·0249	0·0453	148 · 10⁶	$3·29_4$	0·0249	0·0260			
6·55	0·0250	0·0507	159 · 10⁶	$3·28_0$	0·0277	0·0290	− 0·00005	0·0413	− 0·1 %
6·60	0·0250	0·0567	170 · 10⁶	$3·26_9$	0·0308	0·0324	− 0·00005	0·0417	− 0·1
6·65	0·0250	0·0633	181 · 10⁶	$3·25_7$	0·0342	0·0361	− 0·00006	0·0420	− 0·1
6·70	0·0251	0·0706	192 · 10⁶	$3·24_5$	0·0378	0·0401	− 0·00007	0·0423	− 0·1
6·75	0·0251	0·0787	203 · 10⁶	$3·23_2$	0·0418	0·0444	− 0·00007	0·0426	− 0·1
6·80	0·0252	0·0875	215 · 10⁶	$3·22_0$	0·0460	0·0491	− 0·00008	0·0429	− 0·2
6·85	0·0252	0·0977	227 · 10⁶	$3·20_7$	0·0508	0·0544	− 0·00009	0·0432	− 0·2
6·90	0·0253	0·1092	239 · 10⁶	$3·19_4$	0·0562	0·0604	− 0·00010	0·0436	− 0·2
6·95	0·0254	0·1223	251 · 10⁶	$3·18_1$	0·0621	0·0670	− 0·00012	0·0439	− 0·2
7·00	0·0255	0·1371	263 · 10⁶	$3·16_8$	0·0688	0·0742	− 0·00013	0·0442	− 0·3
7·05	0·0256	0·1541	275 · 10⁶	$3·15_6$	0·0760	0·0823	− 0·00014	0·0445	− 0·3

δ und ε sind negativ — weil $v_2 > v_1$ —. Da sie trotz des verhältnismäßig großen Unterschiedes der Volumina wesentlich unterhalb der Fehlergrenze des Zentrifugenversuches liegen, so darf man schließen, daß mindestens das Gleiche für organische Nichtelektrolyte gelten wird, wo das spezifische Volumen nur sehr wenig von der Konzentration abzuhängen pflegt; und zwar bei ε auch dann, wenn das Molargewicht sehr groß ist. Denn nach Formel (5) ist ε von diesem wie von der Zentrifugengeschwindigkeit unabhängig; und es kommt hinzu, daß man bei großem Werte von M das Sedimentationsgleichgewicht mit wesentlich geringeren Umlaufsgeschwindigkeiten bestimmen wird, so daß die wirkenden Drucke überhaupt kaum nennenswerte Beträge erreichen.

Uppsala, September 1937.

Untersuchungen über die Zähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. III[1]).

Über einige Konzentrationsanomalien der spezifischen Ionenviscosität.

Von

Hans Tollert.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 37.)

Es wurden die spezifischen Ionenviscositäten ($\dot{\eta}_{sp}$) von H^+, Na^+, K^+, OH^- und Cl^- für das Konzentrationsgebiet von 10^{-4} bis 1 norm. auf Grund zuverlässiger Literaturwerte und eigener Messungen von dynamischen Zähigkeiten bei 20° und 25° C berechnet. Werden alle $\dot{\eta}_{sp}$-Werte auf die Konzentration Eins bezogen, so zeigen die OH^-- und H^--Kurven zwischen $0{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ norm. einen bemerkenswerten Wendepunkt, außerhalb dieses Intervalls sind sie linear konzentrationsabhängig. Die übrigen Kurven zeigen bei 20° in diesem Intervall schwach ausgeprägte Wendepunkte, die bei 25° stärker ausgebildet und nach kleineren Konzentrationen verschoben sind, nämlich zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ norm. Hierbei wird $\dot{\eta}_{sp}$ von Na^+ und K^+ gleich groß, eine Tatsache, die biologisch von Bedeutung ist. Es wird gezeigt, daß diese Konzentrationsanomalien dem freien Wasser und nicht den gelösten Elektrolyten zuzuordnen sind. Es wird ferner gezeigt, daß die Erscheinung der negativen Viscosität normal ist und die der positiven Viscosität anormal.

1. Einleitung.

Vor einiger Zeit konnte ich auf empirischem Wege den Begriff der spezifischen Ionenviscosität $\dot{\eta}_{sp}$ einführen[2]) und am Beispiel der Alkali- und Halogenionen zeigen[3]), daß er in Übereinstimmung mit einer Reihe anderer Ionengrößen[4]) als Funktion der Ordnungszahl betrachtet werden kann. Da in den $\dot{\eta}_{sp}$-Werten noch einige charakteristische Größen der Ionen, wie Hydratation, Assoziation und andere sowie die Strukturänderung des Wassers enthalten sind, gelten sie nur für diejenigen Konzentrationen, aus denen sie ermittelt wurden. Nun war es von Interesse, diesen Konzentrationseinfluß näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die $\dot{\eta}_{sp}$-

[1]) Mitteilung II: Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 239. [2]) Vgl. Mitteilung I: Tollert, H., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 129. [3]) Vgl. Mitteilung II: loc. cit. [4]) Es sei noch nachgetragen, daß auch die lyotrope Reihe der Ionen mit der der spezifischen Zähigkeit übereinstimmt, worauf hingewiesen wurde von Büchner, E. H., Bruins, E. M. und Merckel, J. H., Proc. Acad. Amsterdam **35** (1932) Nr. 4.

Werte der Ionen folgender Lösungen: *NaOH*, *HCl*, *NaCl* und *KCl* für ein Konzentrationsgebiet von 5 Zehnerpotenzen, nämlich von 10^{-4} bis 1 norm. bei 20° und 25° C berechnet.

2. Die dynamischen Zähigkeiten (η_γ).

Von 10^{-4} norm. bis $5 \cdot 10^{-3}$ norm. einschließlich ließen sich die η_γ-Werte nach dem Falkenhagenschen Viscositätsgesetz[1]) berechnen, soweit nicht die Präzisionsmessungen der amerikanischen Schule vorlagen[2]). Für die übrigen Konzentrationen wurden weitere zuverlässige Literaturwerte sowie eigene Messungen benutzt. Für 0·1 norm. und 1·0 norm. sind diese Messungen bereits mitgeteilt[3]) worden. Da an dieser Stelle die Meßtechnik eingehend beschrieben worden ist, wird darauf verwiesen[4]). Erwähnt sei nur, daß das inzwischen von L. Ubbelohde konstruierte Viscosimeter mit kugelförmigem hängenden Niveau zur Eliminierung der Korrektur für die Oberflächenspannung verwendet wurde[5]). In der Tabelle 1 sind die zum Teil neu berechneten *A*- und *B*-Koeffizienten des Falkenhagenschen Viscositätsgesetzes zusammengestellt, mit denen die η_γ-Werte berechnet wurden. In der Tabelle 2 ist das gesamte Zahlenmaterial, also die eigenen Messungen, die berechneten sowie die Literaturwerte, zusammengestellt, das zur Berechnung der η_{sp}-Werte diente.

Tabelle 1. Die *A*- und *B*-Koeffizienten zur Berechnung von η_γ nach dem Falkenhagenschen Viscositätsgesetz ($\eta_\gamma = \eta_0 (1 + A\sqrt{\gamma} \pm B\gamma)$) bei 20° und 25° C.

Elektrolyt	$A_{20°}$	$A_{25°}$	$B_{20°, 25°}$	Bemerkungen
NaOH	0·0035[6])	0·0036[6])	0·088	
HCl	0·0020	0·0021	0·006	
NaCl	0·0060[6])	0·0061[6])	0·079	Jones und Christian[2])
KCl	0·0049	0·0051	0·014	„ „ „

Die *B*-Koeffizienten für *NaOH* und *HCl* sind mit Hilfe der „Verteilungsschlüssel" ermittelt worden, worauf weiter unten näher eingegangen[7]) wird. Der Vollständigkeit halber sind in der Tabelle 2

[1]) Vgl. z. B. Falkenhagen, H., Elektrolyte. Leipzig 1932. S. 245. [2]) Vgl. z. B. Jones, G. und Christian, S. M., J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 484. [3]) Vgl. Mitteilung I: loc. cit. [4]) Die Salze waren von höchstem Reinheitsgrad des Handels, der Feuchtigkeitsgehalt und die Vakuumkorrektur wurden berücksichtigt. [5]) Vgl. die Monographie von Ubbelohde, L., Zur Viscosimetrie. Berlin 1935. [6]) Berechnet nach der Falkenhagenschen Formel für den *A*-Koeffizienten. [7]) Vgl. Fußnote 2 auf S. 388.

die Werte der 1·0 norm. und 0·1 norm. Stufe noch einmal mit genannt. Die Meßtemperatur betrug 20·000 ± 0·005° C bzw. 25·000 ± 0·005° C.

Tabelle 2. Die kinematische Viscosität ν_γ, die Dichte d_4^{20} bzw. d_4^{25} und die dynamische Viscosität η_γ wässeriger Elektrolytlösungen.

a) Bei 20·000° C ($\eta_0^{H_2O}$ = 1·0046 cP).

	ν_γ in cSt		d_4^{20}	η_γ in cP	
			10^{-4} normal		
NaOH	—		—	1·004644	
HCl	—		—	1·004621	
NaCl	—		—	1·004668	
KCl	—		—	1·004651	
			10^{-3} normal		
NaOH	—		—	1·00481	
HCl	—		—	1·00467	
NaCl	—		—	1·00487	
KCl	—		—	1·00477	
			$5 \cdot 10^{-3}$ normal		
NaOH	—		—	1·00529	
HCl	—		—	1·00477	
NaCl	—		—	1·00540	
KCl	—		—	1·00502	
			10^{-2} normal		
NaOH	1·0082 ± 0·07‰	8 B	0·998657 ± 0·003‰	1·0068 ± 0·073‰	
HCl	1·0063 ± 0·07‰	10 B	0·998309 ± 0·004‰	1·0047 ± 0·074‰	
NaCl	1·0068 ± 0·08‰	7 B	0·99859 ± 0·01 ‰	1·0054 ± 0·09 ‰	(1·00558)[1]
KCl	1·0062 ± 0·07‰	8 B	0·998807 ± 0·002‰	1·0050 ± 0·072‰	
			10^{-1} normal		
NaOH	1·0232 ± 0·08‰	10 B	1·00284 ± 0·08‰	1·0261 ± 0·16‰	
HCl	1·0111 ± 0·07‰	9 B	0·99997 ± 0·02‰	1·0111 ± 0·09‰	
NaCl	1·0101 ± 0·06‰	10 B	1·00233 ± 0·06‰	1·0124 ± 0·12‰	(1·01360)[1]
KCl	1·0005 ± 0·06‰	10 B	1·00296 ± 0·01‰	1·0035 ± 0·07‰	(1·00344)[2]
			1 normal		
NaOH	1·1915 ± 0·08‰	10 B	1·04141 ± 0·01‰	1·2408 ± 0·09‰	
HCl	1·0444 ± 0·09‰	9 B	1·01582 ± 0·01‰	1·0609 ± 0·10‰	
NaCl	1·0527 ± 0·08‰	10 B	1·03860 ± 0·02‰	1·0933 ± 0·10‰	(1·09401)[1]
KCl	0·9488 ± 0·07‰	8 B	1·04434 ± 0·02‰	0·9909 ± 0·09‰	(0·99094)[1]

[1]) In runden Klammern ist der Wert zum Vergleich angegeben, der aus den Messungen von JONES, G. und CHRISTIAN, S. M., J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 484 bei 0° und 25° und GRÜNEISEN, E., Wiss. Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4** (1905) 245 bei 18° C interpoliert wurde. [2]) Interpoliert zwischen den Messungen von GRÜNEISEN (loc. cit.) bei 18° C und JONES, G. und TALLEY, K. S., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 624, bei 25° C.

b) Bei 25·000° C ($\eta_0^{H_2O} = 0{\cdot}8941$ cP).

	ν_γ in cSt		d_4^{25}	η_γ in cP	$[\eta_r]$
			10⁻⁴ normal		
NaOH	—		—	0·894136	[1·000045][1]
HCl	—		—	0·894118	[1·000022][1]
NaCl	—		—	0·894167	[1·000075][1]
KCl	—		—	0·894145	[1·000053][1]
			2 · 10⁻³ normal		
NaOH	—		—	0·89433	[1·00026][1]
HCl	—		—	0·89426	[1·00019][1]
NaCl	—		—	0·89448	[1·00043][2]
KCl	—		—	0·89426	[1·00019][2]
			5 · 10⁻³ normal		
NaOH	—		—	0·89453	[1·00048][1]
HCl	—		—	0·89426	[1·00018][1]
NaCl	—		—	0·89482	[1·00081][2]
KCl	—		—	0·89437	[1·00030][2]
			10⁻² normal		
NaOH	0·8983 ± 0·08 ‰	10 B	0·99755 ± 0·057 ‰	0·8961 ± 0·13 ‰	
HCl	0·8971 ± 0·10 ‰	10 B	0·997272 ± 0·00 ‰	0·8947 ± 0·11 ‰	
NaCl	—		—	0·89541	[1·00146][2]
KCl	—		—	0·89446	[1·00040][2]
			10⁻¹ normal		
NaOH	0·9116 ± 0·08 ‰	10 B	1·00165 ± 0·03 ‰	0·9131 ± 0·11 ‰	
HCl	0·9012 ± 0·10 ‰	8 B	0·99882 ± 0·03 ‰	0·9001 ± 0·13 ‰ [3]	
NaCl	—		—	0·90300	[1·00995][2]
KCl	—		—	0·89414	[1·00025][2]
			1 normal		
NaOH	1·0588 ± 0·09 ‰	10 B	1·039402 ± 0·005 ‰	1·1005 ± 0·10 ‰	
HCl	0·9362 ± 0·07 ‰	10 B	1·01456 ± 0·05 ‰	0·9499 ± 0·12 ‰ [3]	
NaCl	—		—	0·97888	[1·09582][2]
KCl	—		—	—	

In der ersten Spalte der Tabelle 2 stehen die kinematischen Zähigkeiten ν_γ in cSt, sofern sie von mir gemessen wurden, mit Angabe des mittleren Fehlers des Mittelwertes[4]) und der Zahl der Einzel-

[1]) Berechnet. [2]) Gemessen von JONES, G. und CHRISTIAN, S. M., loc. cit. [3]) Diese Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen von RUBY und KAWAI, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1119 ($\eta_r^{0{\cdot}1\,\mathrm{norm.}} = 1{\cdot}0068$ R. u. K. gegen 1·0067 von mir gemessen, weniger gut $\eta_r^{1{\cdot}0\,\mathrm{norm.}} = 1{\cdot}0617$ R. u. K. gegen 1·0624 von mir gemessen). [4]) Es muß festgestellt werden, daß sich in den in der Mitteilung I (loc. cit.), Tabelle 1, auf S. 132 bis 133 zusammengestellten Messungen bei der Angabe des mittleren Fehlers des Mittelwertes leider ein Rechenfehler befindet, alle Fehlerangaben sind um den Faktor 7 zu groß. Denn, wie leicht fest-

messungen[1]), in der zweiten Spalte stehen die Dichten d[2]), bezogen auf Wasser von 4° C, in der dritten Spalte sind die dynamischen Zähigkeiten in cP mit dem mittleren Fehler des Mittelwertes verzeichnet. In eckigen Klammern stehen die aus der Literatur entnommenen Bestimmungen der relativen dynamischen Viscosität η_r mit Angabe der Herkunft bzw. die von mir berechneten Werte η_r.

Einige charakteristische Eigenschaften machen sich bereits bei den dynamischen Viscositäten bemerkbar, so z. B. bei hoher Verdünnung der relativ große Wert von $NaCl$ im Vergleich zu $NaOH$, ferner das Maximum der KCl-Isotherme bei etwa $5 \cdot 10^{-3}$ norm., das bekanntlich erst bei 2·7 norm. überschritten wird.

Fehlerdiskussion.

Die in der Tabelle 2 mitgeteilten eigenen Messungen sind durch die Angabe des mittleren Fehlers des Mittelwertes als solche gekennzeichnet. Sofern entsprechende Literaturwerte vorhanden waren, wurden sie zum Vergleich (in runden Klammern) angegeben. Bisweilen[3]) sind die Differenzen zwischen den eigenen Messungen und den entsprechenden Literaturwerten erheblich größer als die eigene Fehlergrenze. Da es außerhalb der Aufgabe stand, derartige Diskrepanzen zu lösen, wurden in derartigen Fällen die eigenen Messungen für die weitere Rechnung verwendet, wodurch eine Einheitlichkeit für die Berechnungsbasis erreicht werden sollte. Die Fehlergröße der Messung von etwa $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ cP ist in den Fig. 1 und 2 an den $(\dot{\eta}_{sp}/c)$-Werten bei 1 norm. Konzentration durch einen senkrechten Strich angegeben. Diese Fehlergröße trifft für die spezifischen Ionenzähigkeiten zu, da nach der Berechnung der $(\dot{\eta}_{sp}/c)$-Werte aus den η_{sp}-Werten der Salze von der Summe zweier Größen eine dritte subtrahiert wird (vgl. Fußnote 2 auf S. 388).

3. Die spezifischen Ionenviscositäten ($\dot{\eta}_{sp}$).

Um diese individuellen Einflüsse der Ionen auf die Zähigkeit der Lösung genauer zu ermitteln, muß von dem Anteil des Lösungs-

zustellen ist, betrug damals die mittlere Schwankungsbreite der Ablesung $\pm 0{\cdot}03$ bis 0·04 Sekunden (Fußnote 3 auf S. 131), aus der sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein mittlerer Fehler des Mittelwertes von etwa 0·09‰ ergibt.

[1]) Es bedeutet z. B. 10 B: 10 Einzelbestimmungen. [2]) Für die Dichtemessungen dienten je zwei Pyknometer von 10 und 25 cm³ Inhalt. [3]) Besonders handelt es sich um $\eta_{\gamma}^{NaCl\ 0{\cdot}1\ \mathrm{norm.}}$ bei 20° C.

mittels abstrahiert werden. Zu diesem Zweck werden die spezifischen Ionenviscositäten berechnet. Der Gang zu ihrer Ermittelung ist früher[1]) bereits ausführlich mitgeteilt[2]). Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf mehrere Konzentrationsstufen ist aber eine charakteristische Eigentümlichkeit zu berücksichtigen, die von maßgebendem Einfluß ist. In die Berechnung von η_{sp} der Lösungen sämtlicher Konzentrationsstufen geht η_0 des Wassers als konstante Größe ein. Damit wird die Konzentrationsfunktion von η_0 der Konzentrationsfunktion von $\dot{\eta}_{sp}$ der Ionen überlagert. Zwischen diesen beiden Konzentrationsfunktionen der Zähigkeit einer Lösung ist also streng zu unterscheiden.

Tabelle 3. Die Verteilungsschlüssel und die spezifischen Ionenviscositäten, bezogen auf die Konzentration 1 ($\dot{\eta}_{sp}/c$).

Konzentration in Normalitäten	Verteilungsschlüssel	$\dot{\eta}_{sp}/c$ für OH^-	H^+	Na^+	K^+	Cl^-
		a) Bei 20° C.				
10^{-4}	18·2/27 : 8·8/27	— 0·020	— 0·010	0·460	0·290	0·220
10^{-3}	20·0/27 : 7·0/27	+ 0·007	+ 0·003	0·203	0·103	0·067
$5 \cdot 10^{-3}$	21·7/27 : 5·3/27	0·010	0·002	0·128	0·052	0·032
10^{-2}	25·8/27 : 1·2/27	0·140	0·010	0·080	0·040	0·000
10^{-1}	21·2/27 : 5·8/27	0·158	0·043	0·056	— 0·033	0·022
1	21·8/27 : 5·2/27	0·164	0·039	0·071	— 0·031	0·017
		b) Bei 25° C.				
10^{-4}	18·0/27 : 9·0/27	— 0·052	— 0·027	0·530	0·310	0·220
$2 \cdot 10^{-3}$	15·7/27 : 11·3/27	+ 0·006	+ 0·004	0·124	0·125	0·090
$5 \cdot 10^{-3}$	15·1/27 : 11·9/27	0·006	0·004	0·132	0·130	0·030
10^{-2}	20·0/27 : 7·0/27	0·126	0·044	0·120	0·010	0·030
10^{-1}	20·5/27 : 6·5/27	0·137	0·043	0·076	— 0·022	0·024
1	23·2/27 : 5·8/27	0·155	0·042	0·076	—	0·020

In der Tabelle 3 sind die für die sechs Konzentrationsstufen ermittelten Verteilungsschlüssel[3]) in der ersten Spalte zusammengestellt. In den übrigen Spalten sind die spezifischen Ionenviscositäten, bezogen auf die Konzentration 1 ($\dot{\eta}_{sp}/c$) angegeben. Wie man

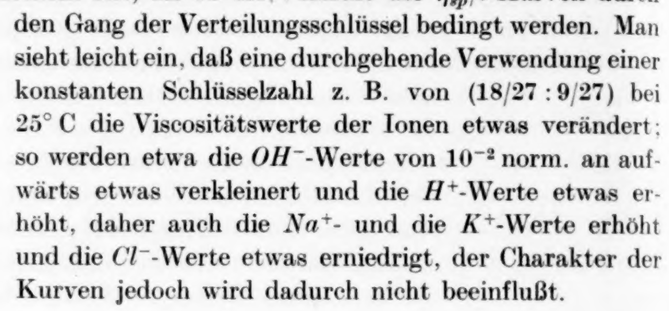
[1]) Vgl. Tollert, H., Mitteilung I, loc. cit. [2]) Das Berechnungsverfahren sei hier ganz kurz angedeutet. Aus der Neutralisationsreaktion $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ wird die Summe der spezifischen Zähigkeiten der Lösungen $\eta_{sp}^{NaOH} + \eta_{sp}^{HCl} - \eta_{sp}^{NaCl}$ gebildet. Der erhaltene Wert von $\eta_{sp}^{(OH^- + H^+)}$ wird im Verhältnis von $\eta_{sp}^{NaOH} : \eta_{sp}^{HCl}$, dem Verteilungsschlüssel, nach der Gesellschaftsrechnung aufgeteilt. [3]) Aus dem auf Grund von η_γ-Messungen von $NaOH$-, HCl- und $NaCl$-Lösungen höherer Konzentration ermittelten Verteilungsschlüssel und einem bei kleineren Konzentrationen bekannten η_γ-Wert lassen sich die B-Koeffizienten berechnen.

sieht, haben die Schlüssel einen geringen Konzentrationsgang, der aber auf den Gang der $\dot{\eta}_{sp}/c$-Kurven ohne wesentlichen Einfluß ist, wie weiter unten gezeigt werden wird. In den Fig. 1 und 2 sind die η_{sp}/c-Werte graphisch dargestellt, wobei die Konzentration logarithmisch eingetragen ist. Man sieht, daß sich die H^+- und OH^--Kurven gegenüber den anderen grundsätzlich verschieden verhalten. Während im DEBYEschen Gebiet diese Werte negativ sind und gegen Null konvergieren, durchlaufen sie bei mäßigen Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-3}$ norm. bis $2 \cdot 10^{-2}$ norm.) einen Wendepunkt und erreichen bei höheren Konzentrationen wiederum Grenzwerte. Die monoton abfallenden Na^+-, K^+- und Cl^--Isothermen zeigen zweierlei: Einmal ein Einbiegen in die Horizontale in einem breiten Konzentrationsintervall, in dem auch die Wendepunkte der OH^-- und H^+-Isothermen liegen, d. h. sie werden linear konzentrationsabhängig. Zweitens sieht man bei 20° (Fig. 1) wenig angedeutet, bei 25° (Fig. 2) bereits deutlich sichtbar das Auftreten von Wendepunkten im Verlauf der Na^+-, K^+- und Cl^--Isothermen, wobei die Wendepunkte bei der höheren Temperatur zu kleineren Konzentrationen verschoben sind (zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ norm.). Bemerkenswert ist noch das Zusammenrücken der Na^+- und K^+-Isotherme in diesem Intervall, d. h. die spezifische Zähigkeit der beiden Ionensorten ist in diesem Intervall gleich groß, wie auch die der OH^-- und H^+-Ionen.

Fig. 1. Die Abhängigkeit der spezifischen Ionenviscositäten, bezogen auf die Konzentration 1, von der Konzentration (in Normalitäten) bei 20° C.

Bevor wir in eine Diskussion dieser Ergebnisse eintreten, sind einige Einwände zu widerlegen, die gegen die Verwendung der mit

einem Gang behafteten Verteilungsschlüssel erhoben werden können, da es den Anschein hat, als ob die Verläufe der η_{sp}/c-Kurven durch den Gang der Verteilungsschlüssel bedingt werden. Man sieht leicht ein, daß eine durchgehende Verwendung einer konstanten Schlüsselzahl z. B. von (18/27 : 9/27) bei 25° C die Viscositätswerte der Ionen etwas verändert; so werden etwa die OH^--Werte von 10^{-2} norm. an aufwärts etwas verkleinert und die H^+-Werte etwas erhöht, daher auch die Na^+- und die K^+-Werte erhöht und die Cl^--Werte etwas erniedrigt, der Charakter der Kurven jedoch wird dadurch nicht beeinflußt.



4. Diskussion.

Für die Diskussion der Ergebnisse ist die Tatsache wichtig, daß im Debyeschen Gebiet (bis $5 \cdot 10^{-3}$ norm.) die Zähigkeit des Wassers η_0 konzentrationsunabhängig ist. Der Verlauf der Isothermen in der linken Hälfte der Fig. 1 und 2 gibt also mit großer Wahrscheinlichkeit die wahre Konzentrationsfunktion der Zähigkeit der Ionen wieder. Extrapoliert man diese Kurven monoton in das Gebiet größerer Konzentrationen, so bedeutet dies, daß die wahren Konzentrationsfunktionen der Zähigkeit Werte für die OH^-- und H^+-Ionen geben, die ganz schwach positiv, fast Null sind, während die der übrigen Ionen, Na^+, K^+ und Cl^-, alle negativ sind. Dies würde bedeuten, daß die negativ viscosen Elektrolytlösungen die wahre Zähigkeit aufweisen und die positiv viscosen Elektrolytlösungen anomal sind. Diese Schluß-

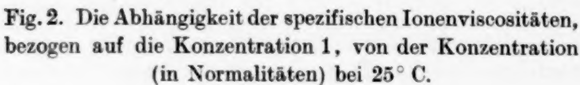


Fig. 2. Die Abhängigkeit der spezifischen Ionenviscositäten, bezogen auf die Konzentration 1, von der Konzentration (in Normalitäten) bei 25° C.

folgerung steht in Übereinstimmung mit der von TAMMANN auf Grund des Verhaltens des Binnendruckes vertretenen Meinung[1]). Das in den Fig. 1 und 2 dargestellte charakteristische Umbiegen aller Isothermen in dem Konzentrationsintervall von $5 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-2} ist auf eine Überlagerung der Konzentrationsfunktion von η_0 und der übrigen Salzeffekte und Hydratationseffekte zurückzuführen, wobei wir in der Zähigkeitsbeeinflussung der Konzentrationsabhängigkeit von η_0 den Hauptanteil zuschreiben müssen; denn es ist bekannt, daß die Erscheinung der negativen Viscosität zahlreicher Elektrolyte das Wasser als Lösungsmittel voraussetzt[2]). Wegen der Hydratations- und Salzeffekte kann auf die eingehenden Diskussionen von A. KRUIS[3]) und E. KORTÜM[4]) verwiesen werden. Über die Natur der Ganganomalie der spezifischen Zähigkeit des freien Wassers muß man auf Grund der oben diskutierten Verhältnisse annehmen, daß die Konzentrationsfunktion der Zähigkeit des freien Wassers in einer Deformation seiner Struktur besteht[5]). Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Erscheinung der übereinstimmenden spezifischen Ionenviscosität von Na^+ und K^+ (und von OH^- und H^+) bei höheren Temperaturen in einem engen Konzentrationsintervall biologisch insofern von Bedeutung werden kann, als sie Aufschluß über das $Na-K$-Gleichgewicht geben kann, das von der Niere geregelt wird. Allerdings sind hierzu noch eingehende Untersuchungen bei 37° C notwendig.

[1]) Vgl. die Monographie von TAMMANN, E., Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg und Leipzig 1907.
[2]) So hat sich am „negativ viscosen“ KCl gezeigt, daß seine alkoholische Lösung positiv viscos ist. Vgl. JONES, G. und FORNWALT, H. J., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2041. [3]) KRUIS, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 82. [4]) KORTÜM, G., Z. Elektrochem. **42** (1936) 287. [5]) Vgl. BERNAL, J. D. und FOWLER, R. H., J. chem. Physics **1** (1933) 515.

Berlin, Kali-Forschungs-Anstalt.

Zur Adsorption von Kettenmolekülen.

Von

E. Broda und H. Mark.

(Eingegangen am 18. 9. 37.)

1. Es wird die Abhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichtes kettenförmiger Moleküle von der Kettenlänge untersucht.

2. Die Berechnung nach der klassischen Statistik ergibt Abhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichtes von der Kettenlänge (abgesehen vom veränderten Schwingungsvolumen) bloß infolge der verschiedenen Adsorptionswärme verschieden langer Ketten. Dieser Effekt könnte im Falle von Verdrängungsgleichgewichten je nach dem Vorzeichen der resultierenden Adsorptionswärme Anwachsen oder Absinken der adsorbierten Menge mit der Kettenlänge liefern.

3. Die quantenmäßige Berechnung liefert ein zusätzliches Glied, das zustande kommt durch das vergrößerte Phasenvolumen der freien Moleküle bei Adsorption der langen und Desorption der kurzen Ketten. Dieser Effekt führt stets zu bevorzugter Adsorption der längeren Ketten.

4. Der Quanteneffekt vermag auch den Einfluß größerer Adsorptionswärme der kleinen Moleküle überzukompensieren.

5. Es wird auf die mögliche Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes hingewiesen.

6. Die Berechnungen sind auf zahlreiche praktisch vorkommende Fälle anwendbar, z. B. Färbung, chromatographische Adsorption usw.

1. Einleitung.

Verteilungsgewichte zwischen kondensierten (adsorbierten) Phasen und den Phasen freier Beweglichkeit (Gas, gelöster Zustand) kommen durch den Wettbewerb zwischen den nebenvalenten Kohäsions- bzw. Adhäsionskräften und dem Phasenvolumen, das jeder der konkurrierenden Zustände dem einzelnen Teilchen zur Verfügung stellen kann, zustande[1]). Für die freie Energie einer aus N Molekülen bestehenden Phase gilt die Beziehung:

$$e^{-f/kT} = \frac{1}{N h^s} \int e^{-u/kT} \, d\Omega. \tag{1}$$

Hierin bedeutet: f die auf ein Molekül entfallende freie Energie, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, h die Plancksche Konstante, u die Energie eines einzelnen Teilchens und $d\Omega$ das Volumelement im s-dimensionalen Phasenraum.

---

[1]) Vgl. K. F. Herzfeld, O. Stern und W. Gibbs. Besonders: Herzfeld, K. F., Kinetische Theorie der Wärme, in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik.

Besondere Verhältnisse treten auf, wenn Verteilungsgleichgewichte zwischen Teilchen sehr verschiedenen Molekulargewichtes betrachtet werden, und es soll daher im folgenden kurz der Einfluß der Kettenlänge eines Moleküls auf das Adsorptionsgleichgewicht erörtert werden.

Auf den Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Verteilungsgleichgewicht ist bereits wiederholt hingewiesen worden. Als besonders bedeutungsvoll erweist sich der von K. H. Meyer und M. Dunkel[1]) eingeführte Begriff der Molkohäsion, der im Anschluß an die Traubesche Regel auf die additive Verdampfungswärme in homologen Reihen hinweist. Auch für einen Spezialfall der Adsorption, nämlich für die substantive Färbung von Cellulosefasern, hatte K. H. Meyer[2]) auf die durch Additivität der Nebenvalenzkräfte erzeugte größere Haftfestigkeit langer Teilchen (Farbstoffe) hingewiesen. Ruggli[3]), der systematische Untersuchungen hierüber angestellt hat, gebrauchte das Bild einer Efeuranke, die sich mit im einzelnen schwachen, aber zahlreichen Haftfüßchen an ihrer Unterlage festhält.

Es seien hier kurz die wichtigsten experimentellen Befunde über die Adsorption homologer Kettenmoleküle aufgezählt: Winterstein und Schön[4]) haben gezeigt, daß in der Reihe der von Kuhn, Winterstein und Balzer[5]) dargestellten Diphenylpolyene

$$C_6H_5(-CH:CH)_n-C_6H_5$$

wobei $9 \geqq n \geqq 0$, die Adsorbierbarkeit mit der Kettenlänge anwächst. Dasselbe gilt nach Ruggli und Jensen[6]) für die von Kuhn und Winterstein[7]) hergestellten Indoleninfarbstoffe

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

$=C(-CH:CH)_n-$

N N

CH_3 Cl CH_3

[1]) Meyer, K. H., N. 16 (1928) 781. Dunkel, Z. physik. Chem. (A) 138 (1928) 42. [2]) Meyer, K. H., Melliand 9 (1928) 573. [3]) Ruggli und Jensen, Helv. chim. Acta 18 (1935) 624. [4]) Winterstein und Schön, Physiol. Ch. 220 (1934) 263. [5]) Kuhn, Winterstein und Balser, Ber. dtsch. chem. Ges. 63 (1930) 3176. [6]) Ruggli und Jensen, loc. cit. [7]) Kuhn und Winterstein, Helv. chim. Acta 11 (1928) 87, 116, 123, 144.

Ebenso steigt die Adsorbierbarkeit kondensierter aromatischer Ringsysteme mit der Zahl der Ringe an:

Naphthalin → Anthracen → Naphthacen → 2, 3, 6, 7-Dibenzanthracen

Hierbei wird also stets die niedriger homologe Verbindung durch die höhere vom Adsorbens verdrängt, ein Umstand, der auch die Schichtenfolge in der chromatographischen Adsorptionssäule bestimmt[1]).

Ruggli[2]) hat auch die Adsorbierbarkeit homologer Polyazofarbstoffe an Baumwolle untersucht, konnte aber hier keinen klaren Zusammenhang mit der Zahl der Azogruppen finden. Neuere Versuche von Ruggli und Jensen[3]) mit Disazo-, Tetrakisazo- und Hexakisazofarbstoffen an einfachen mineralischen Adsorbentien bestätigten aber wieder die Parallelität zwischen Kettenlänge und Adsorbierbarkeit. Das Gleiche konnte von denselben Forschern auch bei basischen Triphenylmethanfarbstoffen festgestellt werden. Allerdings kann die Substantivität an Baumwolle natürlich kein eindeutiges Maß der Adsorbierbarkeit bilden, da sie in hohem Maß noch von sterischen Faktoren abhängt.

Tabelle 1.

Adsorption	Name	Bruttoformel	Körperklasse
Schwache	α-Carotin	$C_{40}H_{56}$	Kohlenwasserstoffe
↓	β-Carotin	$C_{40}H_{56}$	
	γ-Carotin	$C_{40}H_{56}$	
	Lycopin	$C_{40}H_{56}$	
	Rhodoxanthin	$C_{40}H_{50}O_2$	Keton
	Lutein	$C_{40}H_{56}O_2$	Alkohole
	Zeaxanthin	$C_{40}H_{56}O_2$	
	Flavoxanthin	$C_{40}H_{56}O_3$	
	Taraxanthin	$C_{40}H_{56}O_4$	
	Violaxanthin	$C_{40}H_{56}O_4$	
Starke	Fucoxanthin	$C_{40}H_{56}O_6$	

[1]) Zechmeister und v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsanalyse. Wien 1937. [2]) Ruggli, Kolloid-Z. **63** (1933) 129. [3]) Ruggli und Jensen, loc. cit.

In analogen Reihen nimmt die Adsorbierbarkeit mit der Zahl und der Aktivität der aktiven Stellen des Adsorptivs zu, wie eine von WINTERSTEIN[1]) zusammengestellte Reihe zeigt (vgl. Tabelle 1).

Hier wirken die Doppelbindungen, ihre Konjugation sowie die Hydroxylgruppen im Sinne höherer Adsorbierbarkeit. Bei analogen, also konstitutionell verschiedenen Verbindungen spielt natürlich auch die spezifische Wechselwirkung mit den Adsorbentien mit, weshalb es gelegentlich zur Ausbildung umgekehrter Schichtenfolgen an verschiedenen Adsorbentien kommen kann.

In gewissem Gegensatz zu den bisher erwähnten Ergebnissen stehen die Versuche zur Trennung von Hochpolymeren nach MARK und SAITO[2]). Hier zeigte sich, daß in den oberen Schichten der Säule die Anteile geringerer Viscosität, in den unteren Schichten jene höherer Viscosität festgehalten werden. Diese Tatsache konnte auch an anderen Systemen (Polystyrol—Toluol—Kohle, Polystyrol—Toluol—Al_2O_3) nachgewiesen werden. Offenbar handelt es sich hier um einen kinetischen Effekt, da durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Hochpolymeren eine Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes nicht zustande kommt.

Die Tatsache, daß — abgesehen von den letzterwähnten, offenbar anders zu erklärenden Versuchen — alle Experimente auf die Parallelität Kettenlänge-Adsorbierbarkeit hinweisen, führt zu der Vermutung, daß hier auch dem Phasenvolumfaktor eine wichtige Rolle zukommt. Es handelt sich nämlich in allen erwähnten Fällen um die Adsorption aus der Lösung. Da man wohl annehmen muß, daß der Großteil der nicht vom (kettenförmigen) Adsorptiv besetzten Haftstellen vom Lösungsmittel besetzt ist, hat man es mit einer Adsorptionsverdrängung zu tun, bei welcher von jedem Glied der adsorbierten Kette im Mittel die gleiche Zahl von Lösungsmittelmolekülen verdrängt werden wird (meist wohl ein Lösungsmittelmolekül). Die adsorbierte Kette besetzt also ebenso viele Haftstellen, als sie Lösungsmittelmoleküle verdrängt. Daher kann die resultierende Adsorptionswärme in manchen Fällen positiv, in anderen negativ gewesen sein und wird im allgemeinen nur eine kleine Größe darstellen. Die den Energiefaktor bestimmende e-Potenz kann also Werte größer oder kleiner als Eins angenommen haben und gelegent-

---

[1]) WINTERSTEIN, in KLEINS „Handbuch der Pflanzenanalyse", Bd. IV, S. 1403ff. [2]) MARK und SAITO, Mh. Chem. 68 (1936) 237.

lich sehr klein gewesen sein. Für eine Kettenverbindung in Lösung läßt sich die e-Potenz unter Vernachlässigung der abweichenden Struktur der Endgruppen als

$$e^{-(pW-pW')/RT} = e^{-(p/RT)(W-W')}$$

schreiben, worin W' die auf ein Kettenglied bezogene Adsorptionswärme, W die Adsorptionswärme des Lösungsmittelmoleküls und p die Zahl der Kettenglieder bedeutet. Wie man sieht, kann eine Verlängerung der Kette je nach dem Vorzeichen von $(W-W')$ eine Vergrößerung oder Verkleinerung der e-Potenz zur Folge haben, in manchen Fällen (z. B. bei Veränderung des Lösungsmittels) müßten die längeren, in manchen die kürzeren Ketten besser adsorbiert werden. Aus demselben Grunde sollte manchmal das Lösungsmittel, manchmal das Gelöste bei der Adsorption bevorzugt werden. Da dies der allgemeinen Erfahrung widerspricht, macht sich offenbar ein zusätzlicher Faktor geltend, der den Energiefaktor überdeckt oder unterstützt und stets stärkere Adsorption der längeren Ketten verursacht. Ein solcher Effekt kann durch den Phasenvolumfaktor verursacht werden. Dies soll die folgende Rechnung zeigen.

2. Berechnung des Verteilungsgleichgewichtes nach der klassischen Statistik.

Es liege ein mit den Molekülen des niedrigeren Homologen oder des Lösungsmittels (Molekülsorte A) voll beladenes Adsorbens vor. In den Raum über dem Adsorbens werden nun Moleküle des höheren Homologen mit p-mal längerer Kette (Molekülsorte B, gestrichenes System) gebracht. pW' soll gleich pW sein. Es tritt nun Verdrängung bis zum Gleichgewicht ein, dieses ist erreicht, wenn bei weiterer Verdrängung die Änderung der freien Energie verschwindet. Es muß gelten

$$e^{F_{\text{ads.}}/kT - F_{\text{frei}}/kT} \cdot e^{F'_{\text{frei}}/kT - F'_{\text{ads.}}/kT} = 1, \tag{2}$$

wobei $F'_{\text{ads.}}$ und F'_{frei} die freien Energien eines Moleküls B im adsorbierten und freien Zustande bezeichnen. $F_{\text{ads.}}$ und F_{frei} sind die entsprechenden Größen für p Moleküle des niederen Homologen, da ja erst p Moleküle A einem Molekül B in bezug auf Haftstellenbeanspruchung äquivalent sind. Die Gleichung (2) läßt sich umformen in

$$e^{-F_{\text{ads.}}/kT}\, e^{-F'_{\text{frei}}/kT} = e^{-F_{\text{frei}}/kT}\, e^{-F'_{\text{ads.}}/kT}. \tag{3}$$

Allgemein gilt[1]) für den freien bzw. den adsorbierten Zustand eines einatomigen Gases

$$e^{-f/kT} = \frac{\sqrt{(2\pi m k T)^3}\, v}{h^3} \frac{1}{N_{\text{frei}}} \tag{4}$$

bzw.

$$e^{-f/kT} = \frac{\sqrt{(2\pi m k T)^3}\, \tilde{v}}{h^3} \frac{1}{N_{\text{ads.}}} e^{-W/RT}, \tag{5}$$

wenn v bzw. $\tilde{v}$ die im freien, bzw. gebundenen Zustand zur Verfügung stehenden gewöhnlichen Volumina, N_{frei} bzw. $N_{\text{ads.}}$ die freien bzw. adsorbierten Molekülzahlen bedeuten. W bezeichnet die Adsorptionswärme pro Molekül. Dabei wird hier der Einfachheit halber die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle nicht berücksichtigt. Da es sich um konzentrierte Systeme handelt, müßte eine wirklich exakte Behandlung der Wechselwirkung eine wesentliche Bedeutung zuschreiben.

Das niedere Homologe (Beispiel: CH_4) soll im folgenden als quasi-einatomig angesehen werden, d. h. seine hochfrequenten inneren Schwingungen werden nicht in Rechnung gezogen. Die Gleichung für seine freie Energie muß auf p Moleküle bezogen werden. Dagegen ist B (Beispiel: CH_3-CH_3) auch in freiem Zustand zu langsamen Schwingungen der ganzen Kettenglieder gegeneinander befähigt. Ferner sei angenommen, daß die intramolekularen Schwingungen der ganzen Kettenglieder durch die Adsorption nicht verändert werden (siehe z. B. analog bei Hückel[2])). Das Produkt der der intramolekularen Schwingung und Rotation (der Rotation des freien Moleküls entsprechen Drillschwingungen des adsorbierten Gesamtmoleküls) entsprechenden Phasenvolumina, welches in der Gleichung für die freie Energie bei Kettenmolekülen auftritt, soll daher jedesmal einfach mit Π' bezeichnet werden. Es fällt bei der Berechnung des Gleichgewichtes aus den Gleichungen heraus. Die Ansätze lauten dann für A:

$$e^{-F_{\text{frei}}/kT} = e^{-pf/kT} = \frac{\sqrt{(2\pi m k T)^{3p}}\, v^p}{h^{3p}} \frac{1}{N^p_{\text{frei}}} \tag{6}$$

und

$$e^{-F_{\text{ads.}}/kT} = e^{-pf/kT} = \frac{\sqrt{(2\pi m k T)^{3p}}\, \tilde{v}^p}{h^{3p}} \frac{1}{N^p_{\text{ads.}}} e^{-pW/RT} \tag{7}$$

---

[1]) Die im folgenden auftretende Größe h besitzt die Dimension ml^2t^{-1}; sie bestimmt vorläufig willkürlich die Maßeinheit im Phasenraum. Ihr Zahlenwert wird erst durch die Quantentheorie festgelegt. Siehe Herzfeld, S. 149, 359ff.

[2]) Hückel, Z. Physik 83 (1333) 632.

und für B:

$$e^{-F'_{\text{frei}}/kT} = e^{-f/kT} = \frac{\sqrt{(2\pi p m k T)^3}\, v\, \Pi'}{h^3} \frac{1}{N'_{\text{frei}}} \tag{8}$$

und

$$e^{-F'_{\text{ads.}}/kT} = e^{-f/kT} = \frac{\sqrt{(2\pi p m k T)^3}\, \tilde{v}'\, \Pi'}{h^3} \frac{1}{N'_{\text{ads.}}} e^{-pW/RT}. \tag{9}$$

Die Schwingungsvolumina, welche für die Schwingung des Gesamtmoleküls gegenüber dem Adsorbens zur Verfügung stehen, eben die $\tilde{v}$ und $\tilde{v}'$, dürfen, da es sich ja um Verbindungen homologen Baues handelt, bis auf einen Faktor $p^{-3/2}$, der sich aus

$$\begin{aligned} \tilde{v} &= \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \frac{1}{2\pi\nu} \\ \tilde{v}' &= \sqrt{\frac{2\pi kT}{pm}} \frac{1}{2\pi\nu'} \end{aligned} ; \quad \frac{\nu}{\nu'} \approx \sqrt{\frac{D}{D'} \frac{\mu'}{\mu}} \approx 1 \text{ [1]}$$

ergibt, gleichgesetzt werden. Dann und nach Einsetzung der Gleichung (6) bis (9) in Gleichung (3) erhält man:

$$\left(\frac{\tilde{v}/N_{\text{ads.}}}{v/N_{\text{frei}}}\right)^p = \frac{\tilde{v}'/N'_{\text{ads.}}}{v/N'_{\text{frei}}} \tag{10}$$

und daher

$$\frac{N'_{\text{ads.}}}{N'_{\text{frei}}} = \left(\frac{N_{\text{ads.}}}{N_{\text{frei}}}\right)^p \left(\frac{v}{\tilde{v}}\right)^{p-1} p^{-3/2}. \tag{11}$$

Wertet man Gleichung (11) unter Verwendung von

$$\frac{N_{\text{ads.}}}{N_{\text{frei}}} = \frac{\tilde{v}}{v} e^{-W/RT} \tag{12}$$

aus, so wird ersichtlich, daß

$$\left(\frac{N'_{\text{ads.}}}{N'_{\text{frei}}}\right)_{\text{klass.}} = \left(\frac{N_{\text{ads.}}}{N_{\text{frei}}}\right) e^{-(W/RT)(p-1)} p^{-3/2}. \tag{13}$$

Dies bedeutet, daß für die verschiedene Stärke der Adsorption hier, d. h. unter voller Anregung der Schwingungen, abgesehen von dem Unterschied der Schwingungsvolumina $p^{-3/2}$, nur der Unterschied der Adsorptionswärmen verantwortlich ist[2]). Die Gleichung (13) hätte sich natürlich auch einfach aus

---

[1]) Sponer, Molekülspektren, S. 267. Die Näherungsformel geht auf Eucken zurück. [2]) Wir sind uns bewußt, daß wir durch Gleichsetzung der Phasenvolumbeiträge der Schwingungen der freien und adsorbierten Moleküle, sowie der Rotation der freien und der Drillschwingung der adsorbierten Moleküle starke Vernachlässigungen eingeführt haben; doch dürfte sich das wenigstens nicht größenordnungsmäßig auswirken.

$$\frac{N_{\text{ads.}}}{N_{\text{frei}}} = \frac{\bar{v}}{v} e^{-W/RT} \tag{12}$$

und

$$\frac{N'_{\text{ads.}}}{N'_{\text{frei}}} = \frac{\bar{v}'}{v} e^{-pW/RT} \tag{12a}$$

gewinnen lassen, doch wurde mit Rücksicht auf die folgende Ableitung die ausführlichere Darstellung vorgezogen.

3. Berechnung der Verteilung nach der Quantentheorie.

Anders liegt nämlich die Sache, wenn man, der Wirklichkeit näherkommend, die innermolekularen Schwingungen sämtlich als eingefroren betrachtet. Die Wahrheit wird in jedem gegebenen Falle zwischen den beiden hier betrachteten Grenzfällen liegen.

Zunächst sieht man, daß Schwingungszahlen von $4-5 \cdot 10^{12}$ in die hier an die Stelle des klassischen Ausdruckes $\frac{\sqrt{(2\pi m k T)^3}\,\bar{v}}{h}$ tretende Formel

$$\left(\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}\right)^3$$

eingesetzt, für den Phasenvolumbeitrag der Schwingung einen Wert ganz nahe Eins ergeben. Er soll daher gleich Eins gesetzt werden. In diesem Grenzfalle gehen Gleichung (6) bis (9) über in Gleichung (14) bis (17). Die Π' sollen auch hier den gleichen Wert besitzen. Das ist zweifellos wieder nicht genau richtig, da Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade bei verschiedener Temperatur einfrieren. Es bleiben daher die Rotationsfreiheitsgrade bevorzugt. Immerhin dürfte die Gleichsetzung eine brauchbare Approximation liefern. Volle Berücksichtigung würde den im folgenden herauskommenden Effekt vergrößern:

$$e^{-F_{\text{frei}}/kT} = \frac{\sqrt{(2\pi m k T)^{3p}}\,v^p}{h^{3p}} \frac{1}{N^p_{\text{frei}}}. \tag{14}$$

$$e^{-F_{\text{ads.}}/kT} = \left(\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}\right)^{3p} \frac{1}{N^p_{\text{ads.}}} e^{-pW/RT} = \frac{1}{N^p_{\text{ads.}}} e^{-pW/RT}. \tag{15}$$

$$e^{-F'_{\text{frei}}/kT} = \frac{\sqrt{(2\pi p m k T)^3}\,v\,\Pi'}{h^3} \frac{1}{N'_{\text{frei}}}. \tag{16}$$

$$e^{-F'_{\text{ads.}}/kT} = \left(\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}\right)^{3} \frac{\Pi'}{N'_{\text{ads.}}} e^{-pW/RT} = \frac{\Pi'}{N'_{\text{ads.}}} e^{-pW/RT}. \tag{17}$$

Statt Gleichung (10) wird daher Gleichung (18) erhalten

$$\frac{\sqrt{(2\pi m k T)^{3p}}\,v^p}{h^{3p}} \frac{N^p_{\text{ads.}}}{N^p_{\text{frei}}\,e^{-pW/RT}} = \frac{\sqrt{(2\pi p m k T)^3}\,v}{h^3} \frac{N'_{\text{ads.}}}{N'_{\text{frei}}\,e^{-pW/RT}}, \tag{18}$$

daraus:
$$\left(\frac{N'_{\text{ads.}}}{N'_{\text{frei}}}\right)_{\text{quant.}} = \left(\frac{N_{\text{ads.}}}{N_{\text{frei}}}\right)^p \left(\frac{\sqrt{(2\pi m k T)^3}\, v}{h^3}\right)^{p-1} p^{-3/2}. \tag{19}$$

Es interessiert nun, wieviel der Quanteneffekt ausmacht. Zu diesem Zweck vergleichen wir den nach der quantenmäßigen Behandlung erhaltenen Wert aus Gleichung (19) mit dem klassischen aus Gleichung (11) und bekommen

$$X = \frac{(N'_{\text{ads.}}/N'_{\text{frei}})_{\text{quant.}}}{(N'_{\text{ads.}}/N'_{\text{frei}})_{\text{klass.}}} = \left(\frac{\sqrt{(2\pi m k T)^3}\, \tilde{v}}{h^3}\right)^{p-1}. \tag{20}$$

Setzt man nun [dies ist erlaubt, da ja $\tilde{v}$ aus der Gleichung (11) stammt] in Gleichung (20) für $\tilde{v}$ den klassischen Wert $\left(\frac{\sqrt{2\pi kT/m}}{2\pi\nu}\right)^3$ ein, so vereinfacht sie sich zu

$$X = (kT/h\nu)^{3p-3}. \tag{21}$$

Dieser Wert, in Gleichung (13) eingeführt, gibt nun endgültig:

$$\frac{N'_{\text{ads.}}}{N'_{\text{frei}}} = \frac{N_{\text{ads.}}}{N_{\text{frei}}} \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^{3p-3} p^{-3/2} e^{-W/RT(p-1)}. \tag{22}$$

Nach der klassischen Theorie, d. h. bei voll angeregten innermolekularen Schwingungen, konnte die höhere Adsorption längerer Ketten nur auf ihre höhere Adsorptionswärme zurückgeführt werden. Der Wert von X gibt dagegen an, wieviel stärker bei nicht angeregten Schwingungen die langkettige Verbindung adsorbiert wird als die kurzkettige, wenn die Differenz der Adsorptionswärmen verschwindet. Ist die Adsorptionswärme Null, so gibt X den Überschuß der quantenmäßig berechneten [Gleichung (22)] über die nach der klassischen Theorie zu erwartende [Gleichung (13)] Bevorzugung der langen Ketten an.

Die folgende Tabelle 2 enthält einige Zahlenwerte von X für verschiedene Werte von p, wobei ν gleich $4{\cdot}5 \cdot 10^{12}$ gesetzt wird.

Tabelle 2. Veränderung im Phasenvolumen durch das Einfrieren von Freiheitsgraden.

p	X
1	1
2	~ 2750
3	$\sim 10^7$
4	$\sim 16 \cdot 10^{10}$

Der Gewinn an Phasenvolumen, der durch das Freiwerden der kleinen Moleküle, deren jedes drei translatorische Freiheitsgrade erhält, erzielt wird, ist also sehr groß.

Diese Überlegungen sind auch zur überschlagsmäßigen Abschätzung solcher Verdrängungsadsorptionen brauchbar, wo es sich nicht gerade um Homologe, wohl aber um kleine Moleküle einerseits und große Moleküle andererseits handelt. Hier werden zwar in Wärmetönung, Schwingungsvolumen usw. Differenzen auftreten, aber der Effekt der Freimachung von Freiheitsgraden bleibt im wesentlichen doch bestehen. In diesem Sinne muß z. B. auch die Verdrängung adsorbierten Wassers von der Faser durch großmolekulare Farbstoffe usw. einen Einfluß ausüben. Hier kann gegebenenfalls auch eine höhere Adsorptionswärme des Wassers durch die Erzeugung neuer Freiheitsgrade bei seiner Desorption überkompensiert werden. In Tabelle 3 sind die Wärmetönungsüberschüsse zusammengestellt, welche durch bestimmte Kettenlängen gerade kompensiert werden können. Die Rechnung erfolgte nach Gleichung (22). Diese wird hierzu am besten in die Form

$$\frac{(kT/h\nu)^{3p-3}}{p^{3/2}} = \frac{N'_{\text{ads.}}/N'_{\text{frei}}}{N_{\text{ads.}}/N_{\text{frei}}} e^{(pW - pW')/RT}$$

gebracht, worin das Konzentrationsverhältnis $\frac{N'_{\text{ads.}}/N'_{\text{frei}}}{N_{\text{ads.}}/N_{\text{frei}}}$ konstant gesetzt wird. Die Adsorptionswärme eines Moleküls der kleinen Molekülgattung wird mit W bezeichnet (Beispiel: Wasser); W und W' werden in cal/Mol gemessen.

Tabelle 3.
Kompensation des Freiheitsgradeffektes durch Wärmetönung.

Kettenlänge (p)	Faktor $X \cdot p^{-3/2}$	Gesamter kompensierter Wärmetönungsüberschuß $pW - pW'$	Wärmetönungsüberschuß pro Kettenglied
1	1	0	0
2	~ 1000	~ 4100 cal	~ 2050 cal
3	~ $2 \cdot 10^6$	~ 8700 cal	~ 2900 cal
4	~ $2 \cdot 10^{10}$	~ 14200 cal	~ 3550 cal

Es erhebt sich noch die Frage, welche Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichtes verschieden langer Ketten besteht. Systematische Messungen darüber scheinen bisher nicht vorzuliegen. Von vornherein kann folgendes gesagt werden: Wird der Umstand berücksichtigt, daß das der Schwingung entsprechende Phasenvolumen nicht genau mit Eins, sondern mit $\left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}\right)$ anzusetzen

ist (die Rotation wird wieder nicht berücksichtigt, da es sich nur um eine qualitative Überlegung handelt), dann kann Gleichung (22) so angeschrieben werden:

$$\frac{N'_{\text{ads.}}}{N'_{\text{frei}}} = \left(\frac{N_{\text{ads.}}}{N_{\text{frei}}}\, p^{-3/2}\right)\left(\frac{kT}{h\nu}\right)^{3p-3}(1 - e^{-h\nu/kT})^{3p-3}\,(e^{-W(p-1)/RT}).$$

Von den vier Klammerausdrücken auf der rechten Seite sind die drei letzten temperaturabhängig, und zwar bewirkt der erste gesteigerte, die letzten zwei verminderte Adsorption bei erhöhter Temperatur. Der erste Ausdruck entspricht dem totalen Freiheitsgradeffekt, der zweite dem Auftauen der Freiheitsgrade, der dritte der Wärmetönung. Welcher Einfluß überwiegt, kann von System zu System und von Temperatur zu Temperatur verschieden sein.

Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen. Entgegnung auf die Bemerkungen W. Hückels[1]).

Von

W. Brenschede.

(Eingegangen am 30. 9. 37).

Es wird nochmals auf den Irrtum hingewiesen, der in W. Hückels „Zur Theorie der sterischen Hinderung“[2]) enthalten ist.

In den letzten Ausführungen[3]) konnte gezeigt werden, daß die Vorstellungen W. Hückels[2]) zur Erklärung etwaiger innerer Beziehungen zwischen „zu großen“ Aktivierungswärmen und „zu großen“ Aktionskonstanten irrig sind. Durch die Bemerkung[1]) von W. Hückel wird daran nichts geändert. Sie zeigt jedoch, daß man zunächst in zwei Punkten Klarheit gewinnen muß.

1. Aus: $k_1 = \alpha_1 \cdot e^{-q/RT_1}$ und $k_2 = \alpha_2 \cdot e^{-q/RT_2}$

folgt[2])[4]): $$q = R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{k_1}{k_2} - R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{\alpha_1}{\alpha_2},$$

also eine Differenz und keine Summe (entgegen W. Hückel). Dies ist die wahre Aktivierungswärme.

2. Die in Wirklichkeit aus den experimentellen Daten berechnete Aktivierungswärme ist dagegen

$$q' = R\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\ln\frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(I)}$$

und nicht (nach W. Hückel)

$$q = R\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}\left(\ln\frac{k_1}{k_2} + \ln\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right). \qquad \text{(II)}$$

---

[1]) Hückel, W., Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 139. [2]) Hückel, W., Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 113. [3]) Brenschede, W., Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 457. [4]) In der Anmerkung 4, S. 458 meiner letzten Ausführungen möchte ich richtig stellen, daß W. Hückels Gleichung (mit + statt —) unter allen Umständen falsch ist, unabhängig davon, ob unter q die wahre oder die experimentelle Aktivierungswärme verstanden werden soll.

Denn die experimentellen Daten sind k_1, k_2, T_1, T_2, und obige Rechenoperation Gleichung (I) führt man aus, um q' zu erhalten. Daran kann kein Zweifel sein. W. Hückel selbst berechnet in der Abhandlung „Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit"[1]) die Aktivierungswärmen $q_{40/30}$ und $q_{60/50}$ nach Gleichung (I) aus den Daten k_{30}, k_{40}, k_{50} und k_{60} (S. 135, Tabelle 2). Wie sollte man auch q nach Gleichung (II) berechnen können, ohne von α_1 und α_2 Kenntnis zu haben?

[1]) Hückel, W., Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **67** (1934) 129.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XXVI. Das Röntgenspektrum und die optische Anisotropie als Mittel zur exakten Messung der mittleren Verkleisterungstemperatur; Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke durch vorheriges Trocknen als Beispiel der Anwendung dieser Methode.

Von

J. R. Katz und **J. C. Derksen.**

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 5. 37.)

Im *ersten* Teil der Arbeit werden zwei allgemeine Methoden beschrieben, um die *mittlere* Verkleisterungstemperatur eines Stärkemusters zu bestimmen; die beiden Methoden ergänzen und kontrollieren einander. Beide Methoden werden so ausgeführt, daß sie den Verkleisterungsgrad des Musters bei einer Reihe von Temperaturen innerhalb des Verkleisterungsintervalls bestimmen; und zwar als annähernde Endzustände (die sich bei etwas längerer Dauer des Erhitzens kaum mehr ändern würden).

Diese beiden Methoden sind einerseits das Röntgenspektrum eines alkoholentwässerten Präparates (wobei eine Überlagerung eines V- und eines B-Spektrums auftritt, in verschiedener relativer Intensität der beiden Spektra); andererseits der Prozentsatz der Stärkekörner, welche ihre optische Anisotropie verloren haben. Beide Größen werden als Funktion der Temperatur des Erhitzens (als Endzustände) untersucht.

In jedem Stärkemuster sind die Verkleisterungstemperaturen der einzelnen Stärkekörner nach einer Häufigkeitskurve verteilt; es läßt sich jetzt nach den beiden oben genannten Methoden angeben, wo die *mittlere* Verkleisterungstemperatur des Musters liegt. Überdies werden nach den neuen Methoden die Verkleisterungstemperaturen als annähernde Endzustände angegeben, was den — meistens sehr schlecht definierten — Faktor Zeit ausschaltet. Aus den beiden Gründen bzw. aus einem der beiden, sind die neuen Methoden den älteren überlegen.

Als Beispiel, wie man die neuen Methoden in einem Spezialfall anwenden kann, wurde dann der *Einfluß des vorherigen Austrocknens auf die Verkleisterungstemperatur* untersucht (ein Problem, dessen Wichtigkeit bei den in einer späteren Abhandlung zu behandelnden „Dextrinen durch Erhitzen" deutlich wird). Beide Methoden wurden angewandt und führten zu gut übereinstimmenden Ergebnissen: *Trocknen der Kartoffelstärke und Wiederwässern an*

[1]) XXV. Abh.: Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 383.

der Luft erniedrigt deren mittlere Verkleisterungstemperatur um $1^1/_2$° bis 4° C, und zwar sowohl nach 24stündigem Trocknen bei 100° C wie nach 14tägigem Trocknen bei Zimmertemperatur.

Durch Vergleich dieses Ergebnisses mit Zahlen anderer Autoren über den Einfluß des Austrocknens (nach anderen Untersuchungsmethoden) sind wir dann zum Schluß gekommen, daß durch das Austrocknen eine Verkleinerung der Micelle durch Verlust des Kristallwassers (Verwittern der Kriställchen) auftritt. Dabei wird auch die gewachsene Struktur der Stärkekörner ein Stück weit zerstört.

Überdies aber treten wahrscheinlich auch in einer Anzahl Moleküle der Stärke Änderungen auf, die möglicherweise zu vergleichen sind mit denen, welche (in viel stärkerem Grade) bei der Bildung des weißen Dextrins zu beobachten sind.

1. Einleitung und Fragestellung.

a) Das Röntgenspektrum als Maß der Verkleisterungstemperatur.

Das Röntgenspektrum kann — wie wir sehen werden — als exaktes Maß für die mittlere Verkleisterungstemperatur der Stärke gebraucht werden[1]). Es lohnt sich daher, mit Hilfe dieses neuen Mittels Verkleisterungsprobleme anzugreifen, bei welchen man mit älteren Methoden nicht so leicht zu ebenso guten Ergebnissen gekommen wäre.

Wie in der XIII. Abhandlung dieser Reihe[2]) beschrieben worden ist, wird unsere röntgenspektrographische Vermessung des Verkleisterungsintervalls wie folgt ausgeführt. Man erhitzt die Stärke mit einem großen Überschuß an Wasser (der 20fachen Menge) im Drehthermostaten bei genau konstanter Temperatur für 2 Stunden; es entsteht dann ein annähernder Endzustand. Entwässert man nun die so erhitzte Stärke mit der 20fachen Menge Alkohol und entfernt den Alkohol im trockenen Luftstrom, so findet man eine Überlagerung des ursprünglichen Spektrums der unverkleisterten Stärke (*B*-Spektrum im Falle der Kartoffelstärke) und eines *V*-Spektrums (welches einer alkoholentwässerten verkleisterten Stärke entspricht)[3]). Im frisch hergestellten Kleister ist die Stärke wahrscheinlich amorph; erst durch die Alkoholentwässerung bekommt sie ein *V*-Spektrum[4]).

[1]) Siehe XIII. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 27. [2]) Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 27. [3]) Es wurde dafür gesorgt, daß die Geschwindigkeit des Aufwärmens des Musters bei einer Reihe von unter sich vergleichbaren Versuchen so gut wie möglich die gleiche war. Es wurden daher Glasfläschchen von dickem und möglichst gleich dickem Glas gewählt, und diese — Inhalt: Zimmertemperatur — im Drehthermostaten erwärmt bis zur konstanten Temperatur. [4]) Siehe XIV. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 129; sowie XXVIII. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 436.

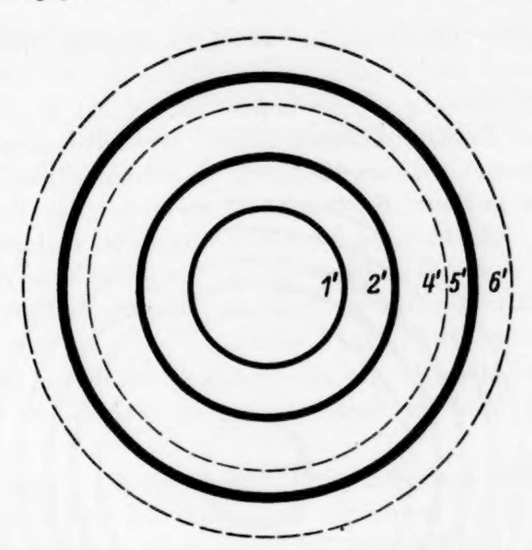


Fig. 1. Schema des *V*-Spektrums.

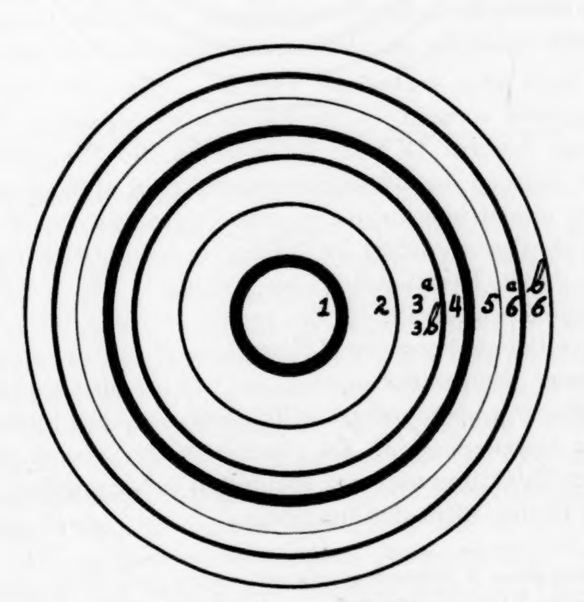


Fig. 2. Schema des *B*-Spektrums.

Intensität durch Breite der Linien schematisiert.

Die relative Intensität der beiden überlagerten Röntgenspektra (*V* und *B*) zeigt den Prozentsatz der Stärke an, die sich in die verkleisterte Modifikation umgewandelt hat. Macht man solche Versuche in einer Reihe von Thermostaten, deren Temperatur jedesmal um genau einen Grad verschieden ist, so bekommt man eine Tabelle, die mit viel größerer Exaktheit als sonst bei der Verkleisterung möglich ist, den Grad der Verkleisterung mißt, und zwar in einer Eigenschaft — das Röntgenspektrum —, welche eine grundlegende und ganz charakteristische Änderung bei der Verkleisterung zum Ausdruck bringt (siehe Fig. 1 bis 3).

Die beste Methode, die wir entwickelt haben, um das Röntgenspektrum als Maß der Verkleisterung zu gebrauchen, ist zur Zeit die folgende.

Die relative Intensität der 5'-Interferenz des *V*-Spektrums wird verglichen mit der Intensität der 4- und der 6^a-Interferenzen des *B*-Spektrums. Das Ergebnis der Vergleichung wird angegeben in der Form: 5' verstärkt, oder $4 > 5' = 6^a$, oder $4 = 5'$, oder $5' > 4$ usw.[1]). Es ergibt sich daraus eine Tabelle, welche das röntenspektrographische Maß des Verkleisterungsintervalls darstellt. In diesem Intervall liegen ja die beiden Spektren im gleichen Röntgenbilde überlagert.

Man kann jetzt statt dieser Tabelle — falls man ein kürzer gefaßtes Ergebnis vorzieht — für die relative Intensität der beiden überlagerten Spektra (*V* und *B*) entweder die Temperaturen angeben, bei welchen das Verkleisterungsintervall anfängt und endet. Als Anfang nimmt man dann die erste Temperatur, bei welcher das Spektrum sichtbar verändert ist (5-Ring, in bezug auf 4 und 6^a-Ring verstärkt, durch Überlagerung des 5'-Rings[1]) des *V*-Spektrums); und als Ende des Intervalls die Temperatur, bei der das *V*-Spektrum frei von der Beimischung des *B*-Spektrums geworden ist; oder man kann diejenige Temperatur angeben, bei welcher die Gleichheit $5' = 4$ vorliegt; oder irgendein anderes willkürlich gewähltes Intensitätsverhältnis der beiden Spektra. Die Gleichheit von 5' und von 4 läßt sich unserer Erfahrung nach am leichtesten sicher angeben und liegt annähernd in der Mitte des Intervalls.

[1]) Es mag dabei in Erinnerung gebracht werden (siehe XIII. Abh.), daß die 5'-Interferenz des *V*-Spektrums praktisch an der gleichen Stelle liegt wie die 5-Interferenz des *B*-Spektrums. Deshalb sind die relativen Intensitäten von 5 und 5' nicht zu bestimmen; wir beschreiben deren kombinierte Intensität als 5'.

Es wurden daher im vorliegenden Fall als Maß des Verkleisterungsintervalls diese drei Temperaturen gewählt:

α) Anfang des Verkleisterungsintervalls (wie oben definiert),

β) Ende des Verkleisterungsintervalls (wie oben definiert),

γ) Temperatur, bei der $5' = 4$.

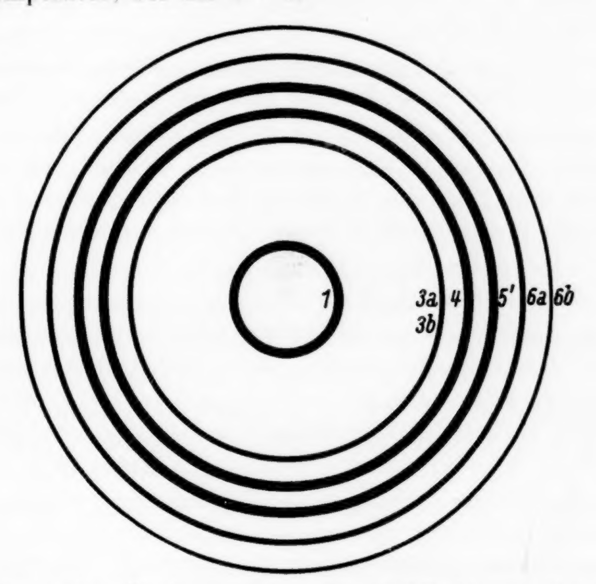


Fig. 3. Schema einer Überlagerung von *V*- und *B*-Spektrum wobei $5' = 4$ ist.

Die Temperaturen der Drehthermostaten — alle durch Vergleich mit einem Normalthermometer geeicht — wurden (wie gesagt) so reguliert, daß sie jeweils um 1·0° C anstiegen. Die angegebenen Temperaturen — nach den drei obengenannten Kriterien gemessen — sind dann auf etwa 0·5° C genau. In einigen Versuchsreihen stiegen die Temperaturen der Thermostaten um 2·0° C an; die Genauigkeit ist dann entsprechend geringer, auf etwa 1·0° C genau. Diese Genauigkeiten genügen aber durchaus für die vorliegende Untersuchung. Die wesentliche Fehlerquelle ist ein Aufhören des Rührens im Thermostaten, wenn der Riemen (welcher Motor und Rührer verbindet) lose läuft. Solche Versuche wurden verworfen. Bei zweistündigem Erhitzen fällt es übrigens leicht, diese Fehlerquelle zu vermeiden, falls die Riemen vor Anfang der Versuche richtig nachgesehen und versorgt werden. Wer solche Versuche wiederholt, sollte auf diese Fehlerquelle besonders acht geben.

Photometrieren der Röntgennegative gibt nicht die Vorteile, welche man vielleicht erwarten würde. Die Intensitätskurve fällt nicht — zwischen den Maxima, welche den einzelnen Interferenzen entsprechen — bis zum Niveau der Grundschwärzung herab, wie das bei anorganischen Substanzen, wie z. B. Quarz, der Fall ist. Die Grundschwärzung hängt daher nach einer unbekannten Funktion vom Winkel ab; man kann sie nicht aus der Intensitätskurve ablesen, höchstens vermutungsweise schätzen.

b) Der Prozentsatz der Körner, welche optische Anisotropie behalten haben, als Maß der Verkleisterungstemperatur.

Die Abzählungen wurden nach der früher beschriebenen Methode ausgeführt[1]. Aus der im Drehthermostaten erhitzten Flasche wurde gleich nach dem Ende des Erhitzens eine kleine, etwa 5 cm³ große Probe entnommen. Dieselbe wurde schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es wurden dann mikroskopische Präparate hergestellt — am besten mit Paraffinabschluß — um Verdampfen von Wasser zu vermeiden. Einige hundert Stärkekörner wurden ausgezählt, wenigstens 200. Dann wurde gezählt, welcher Prozentsatz von diesen Anisotropie behalten hatte.

Übrigens enthält die Beurteilung, was als ein isotrop gewordenes Korn zu betrachten ist, einen gewissen subjektiven Faktor, welchen der Zählende bei der Zählung möglichst konstant halten soll. Sonst würde eine Unsicherheit von einigen Prozenten auftreten (eventuell bei unvorsichtigem Arbeiten mehr). Dieser Punkt ist auch bei dem Vergleich verschiedener Abhandlungen im Auge zu behalten.

Da das Erhitzen im Drehthermostaten 2 Stunden gedauert hatte, lagen auch hier annähernde Endzustände vor.

Der Prozentsatz der Körner, welche Anisotropie behalten haben, als Funktion der Temperatur der Thermostaten graphisch dargestellt, ergibt S-förmige Kurven, welche den Charakter von Häufigkeitskurven (Galton-Ogiven) haben. In der XV. Abhandlung dieser Reihe wurde dieser Punkt ausführlich entwickelt[2]; siehe auch die XIII. Abhandlung[3].

c) Vergleich der Vermessung des Verkleisterungsintervalls nach den beiden vorher beschriebenen Methoden.

Aus den früheren Versuchen von J. R. Katz und Th. B. van Itallie, welche in der XIII. Abhandlung dieser Reihe beschrieben

[1]) XIII. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 27. XV. Abh.: Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 321. [2]) Loc. cit., besonders S. 324 bis 328. [3]) Loc. cit., besonders die Fig. 4, 5, 6 und 9.

worden sind[1]) — geht hervor, daß bei den von ihnen untersuchten Stärkearten schon ein erheblicher Prozentsatz der Stärkekörner verkleistert ist, wenn das erste Zeichen der Änderung des Röntgenspektrogramms bei der Verkleisterung sichtbar wird. Als solches wird die Verstärkung des 5-Ringes genommen (verglichen mit den 3-, 4- und 6-Ringen). Die von ihnen untersuchte Kartoffelstärke stimmte fast überein mit dem von uns in Abschnitt 3 untersuchten Handelsprodukt [2]).

Sie fanden, daß bei Kartoffelstärke nur noch 50% der Körner ihre Anisotropie behalten hatten, wenn die erste Änderung im Röntgenspektrum nachweisbar war; bei Weizen waren nur noch 45% der Körner anisotrop, bei Maranta 55% bei der niedrigsten Temperatur, bei welcher eine Änderung des Röntgenspektrums sichtbar geworden war. Bei Zimmertemperatur waren beziehungsweise 100%, 99% und 100% anisotrop. Wir dürfen daher ähnliche Verhältnisse bei unseren Untersuchungen erwarten.

Bei der Temperatur, bei der $5' = 4$, hat die Mehrzahl der Körner ihre Anisotropie verloren; am Ende des Verkleisterungsintervalls sind nur noch wenige Körner anisotrop.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht ihrer Ergebnisse:

Das Verkleisterungsintervall, nach dem Röntgenspektrum und nach der Anisotropie.

Kartoffel			Weizen			Maranta		
Temp. in °C	Anisotropie in %	Röntgenspektrum	Temp. in °C	Anisotropie in %	Röntgenspektrum	Temp. in °C	Anisotropie in %	Röntgenspektrum
18	100	reines *B*	18	99	reines *A*	18	100	reines *C*
59	50	5 verstärkt	54	45	5 verstärkt	70	90	5 verstärkt
61 1/2	12	$5' = 4$	56	25	$5' = 4$	72 1/2	10	$5' = 4$
64	0	reines *V*	61	1	reines *V*	74	0	reines *V*

Die genannten Autoren haben keine Erklärung dieser Erscheinung gegeben. Uns scheint die Annahme auf der Hand zu liegen, daß bei der Verkleisterung ein Stadium, wo die Anisotropie verschwunden ist, der Änderung des Röntgenspektrums um einige Grade vorangeht.

[1]) XIII. Abh. dieser Reihe, loc. cit. [2]) J. R. Katz und Th. B. van Itallie erhitzten 1 1/2 Stunden in den Thermostaten, wir 2 Stunden. Das macht — wo annähernde Endzustände erreicht werden — keinen wesentlichen Unterschied.

Wir kommen am Ende dieser Abhandlung auf diese Frage zurück, wenn weiteres Versuchsmaterial vorliegen wird.

Bei der Temperatur, bei der die ersten Änderungen im Röntgenspektrum sichtbar geworden sind, finden KATZ und VAN ITALLIE bei allen von ihnen untersuchten Stärkearten schon eine nicht unerhebliche Quellung (Zunahme des Dekantatvolumens) verglichen mit der nicht erhitzten Stärke.

Erhöhung der Quellung (des Dekantatvolumens von 5 g lufttrockener Stärke) bei der niedrigsten Temperatur, bei der die Änderung im Röntgenspektrum sichtbar ist (bei der der 5-Ring verstärkt ist)[1].

Kartoffel			Weizen			Maranta		
Temp in °C	Dekantatvolumen in cm³	Röntgenspektrum	Temp. in °C	Dekantatvolumen in cm³	Röntgenspektrum	Temp. in °C	Dekantatvolumen in cm³	Röntgenspektrum
18	7	5 nicht verstärkt	18	8	unverändert	18	7	unverändert
58	20	5 nicht verstärkt	53	13	unverändert	69	9	unverändert
59	48	5 verstärkt	54	14	5 verstärkt	70	19	5 verstärkt

2. Anwendung dieser allgemeinen Methode auf ein Spezialproblem: die Erniedrigung der mittleren Verkleisterungstemperatur durch vorheriges Trocknen.

Die Methode, welche wir im ersten Abschnitt beschrieben haben, kann ganz allgemein auf Verkleisterungsprobleme angewandt werden, z. B. bei dem Einfluß gelöster Substanzen, oder des Alterns, oder des vorherigen Trocknens der Stärke auf die mittlere Verkleisterungstemperatur. Es lassen sich eine Reihe weiterer interessanter Probleme angeben, die nach dieser Methode behandelt werden können.

Indem wir an einem konkreten Beispiel ausführlich darstellen, wie wir die Methode ausführen, geben wir gleichzeitig ein Modell, wie sie in anderen Fällen ausgeführt werden kann.

Als solches kommt dann in erster Linie der Einfluß des vorherigen Trocknens auf die Verkleisterungstemperatur in Betracht.

[1]) Nach J. R. KATZ und TH. B. VAN ITALLIE (loc. cit.), nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen als annähernder Endzustand untersucht.

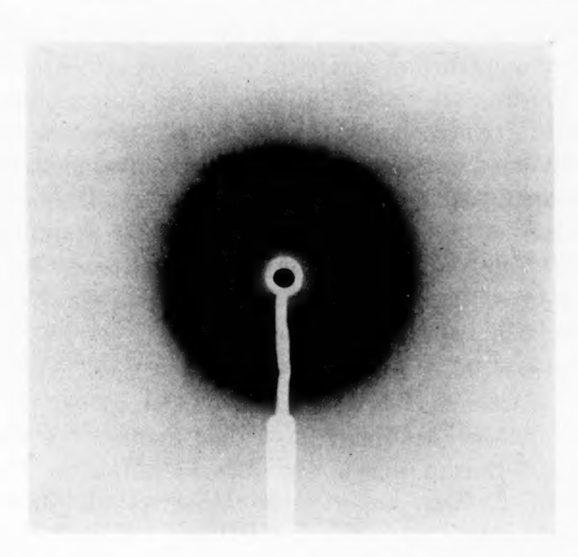


Fig. 4. Röntgenspektrum trockener Kartoffelstärke.

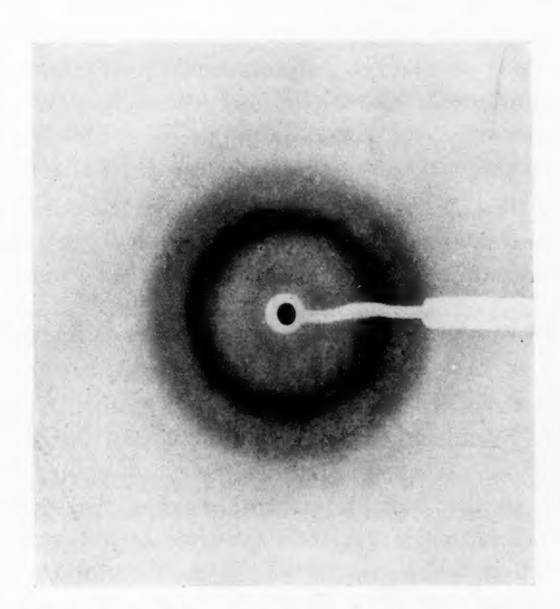


Fig. 5. Röntgenspektrum von Kartoffelstärke nach scharfem Trocknen bei 100° C über P_2O_5 und Wiederwässern an der Luft.

weil die Frage sich anschließt an die in der VI. Abhandlung dieser Reihe bereits untersuchte Änderung des Röntgenspektrums bei und nach dem Trocknen der Stärke[1]). Wir haben dort gesehen, daß die Änderungen des Röntgenspektrums nur dann reversibel sind, wenn das Trocknen nicht zu intensiv gewesen ist, bzw. bei nicht hoher Temperatur stattgefunden hat; sonst bleiben irreversible Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke zurück, wenn die Stärke ihr hygroskopisches Wasser wiederum aufgenommen hat (siehe Fig. 4 und 5). Den Einfluß dieser irreversiblen Änderung wollen wir in dem folgenden Teil dieser Abhandlung studieren.

Diese irreversiblen Änderungen sind — nach unserer VI. Abhandlung — deutlich mittels Röntgenspektrographie bei der Kartoffelstärke nachzuweisen (siehe Fig. 5), weniger deutlich bei Weizen- und Marantastärke. Darum haben wir Kartoffelstärke für diese Untersuchung gewählt. Die Änderungen bestehen aber auch bei den anderen Stärkearten.

Zu bemerken ist noch, daß es eine allgemeine Gesetzmäßigkeit bei quellbaren Körpern ist — auch bei solchen, die nicht kristallini sind — daß sie nach starkem Trocknen nicht mehr fähig sind, die gleiche Menge Wasser aufzunehmen wie zuvor. Es wird daher auch aus diesem Grund eine vorher getrocknet gewesene Stärke im Moment der Verkleisterung ceteris paribus weniger Wasser enthalten als sonst. Auch das wird die Verkleisterungstemperatur beeinflussen, wahrscheinlich erhöhen. Die zwei Einflüsse werden sich überdecken.

In den Fällen, wo wir bei 100° C trockneten, wurde die Stärke zuerst bei Zimmertemperatur in vacuo über P_2O_5 getrocknet, dann in einer Abderhaldenschen Pistole bei 100° C in vacuo über P_2O_5.

3. Vergleich von lufttrockener und von trockener Kartoffelstärke (Präparat des Handels).

Kartoffelstärke des Handels wurde — wie oben beschrieben — bei 100° C 24 Stunden in vacuo über P_2O_5 getrocknet (nach vorherigem längeren Trocknen bei Zimmertemperatur über P_2O_5). Nachdem sie an der Luft ihr hygroskopisches Wasser von neuem angezogen hatte, hatte die Stärke die typische Änderung des Röntgenspektrums erlitten, welche in der VI. Abhandlung dieser Reihe[1]) auf S. 105 beschrieben und dort in Fig. 3 abgebildet worden ist: der

[1]) VI. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 100.

4-Ring hat an Intensität verloren, die 6-Ringe sind undeutlicher und verschmolzen. Wir haben hier diese Figur in der vorliegenden Abhandlung als Fig. 5 nochmals abgebildet.

Die so vorbehandelte Stärke wurde nun nach Abschnitt 1a dieses Aufsatzes behandelt und als trockenes Preßstäbchen untersucht. Die nicht getrocknete, lufttrockene Kartoffelstärke hatte röntgenographisch ein Verkleisterungsintervall von $57^1/_2$° bis $60^1/_2$°; die charakteristischen unscharfen Spektra der halbwegs verkleisterten Kartoffelstärke liegen bei 58° bis 59°[1]). Bei der getrockneten Stärke ist das Spektrum, wie wir gesehen haben, schon durch das Trocknen unscharf geworden. Es läßt sich daher etwas weniger gut als sonst angeben, bei welcher Temperatur die erste Stufe in der Veränderung des Röntgenspektrums, die Verstärkung des 5-Rings des *B*-Spektrums anfängt, aber doch noch ausreichend genau.

Hier greift die zweite Untersuchungsmethode, die Bestimmung des Prozentsatzes der Stärkekörner, welche ihr charakteristisches schwarzes Polarisationskreuz zwischen gekreuzten Nicols behalten haben, ergänzend ein; durch Trocknen und durch Wiederwässern verlieren Stärkekörner ihre Anisotropie nicht[2]), wie wir jetzt nochmals feststellen konnten[3]).

In den folgenden Tabellen gibt beim Verkleisterungsintervall die erste Temperatur an, wann das Röntgenspektrum zuerst verändert ist (5-Ring verstärkt), die zweite Temperatur, wann das *V*-Spektrum rein, ohne Beimischung von *B*-Spektrum, geworden ist.

Röntgenspektrum.

	Verkleisterungs-intervall	5′ = 4	Unscharfe Spektra
Nicht getrocknet (lufttrocken)	$57^1/_2$°—$60^1/_2$°	$59^1/_2$°	58°—60°
24 Stunden bei 100° über P_2O_5 . . .	56°—60°	$57^1/_2$°	56°—59°

[1]) XIII. Abh. dieser Reihe (Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 27, besonders Fig. 7 auf S. 36), wo eine gute Abbildung eines solchen unscharfen Spektrums gegeben worden ist. Dieses Unscharfwerden ist sehr wechselnd; zwischen einzelnen in sich gut übereinstimmenden Versuchsreihen bestehen charakteristische Unterschiede im Grade dieser Unschärfe. Wahrscheinlich sind die Unterschiede abhängig von Kleinigkeiten in der Art der Alkoholentwässerung. Aber Sicherheit, warum der Grad der Unschärfe wechselt, haben wir noch nicht. [2]) Siehe VI. Abh.: Z. physik. Chem. **150** (1930) 100. [3]) Als Kriterium für den Verlust der Anisotropie wurde ein Zustand genommen, wo das Korn praktisch isotrop geworden war.

Prozentsatz der anisotropen Stärkekörner.

	54°	55°	56°	57°	58°	59°	60°	61°
Nicht getrocknet (lufttrocken) . . .	$98^1/_2$%	$98^1/_2$%	95%	75%	40%	15%	5%	—
24 Stunden bei 100° über P_2O_5.	93%	85%	50%	25%	15%	7%	3%	—

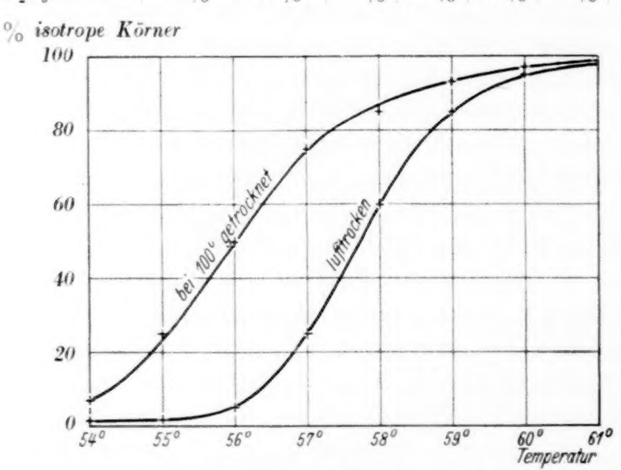


Fig. 6. Prozentsatz isotrop gewordener Stärkekörner als Funktion der Temperatur, im Verkleisterungsintervall, bei zweistündigem Erhitzen von Handelsstärke (lufttrockene und bei 100° C getrocknete Stärke).

Die röntgenspektrographisch definierte mittlere Verkleisterungstemperatur ist daher durch das Trocknen um 1° bis 2° gesunken; nach dem Kriterium $5' = 4$ beurteilt, ist sie um zwei Grad gesunken. Nach der Anisotropie beurteilt, ist die mittlere Verkleisterungstemperatur (bei der etwa 50% der Körner isotrop geworden sind) um $1^1/_2$° gesunken. Fig. 6 bringt die Häufigkeitskurven für lufttrockene und für vorher getrocknete Stärke. Der Anisotropie nach ist der Unterschied maximal 2° C.

4. Vergleich von feuchter und lufttrockener Kartoffelstärke (erstes selbsthergestelltes Präparat).

Da zuweilen in der Literatur der Einfluß des Trocknens auf die Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke als viel größer angegeben wird — bis zu 10° C Differenz zwischen feucht und lufttrocken — haben wir noch zwei Muster selbsthergestellter Kartoffelstärke (aus zwei verschiedenen Arten Kartoffeln) untersucht. Hier war es möglich, feuchte (noch nie getrocknete) Kartoffelstärke zu

vergleichen sowohl mit lufttrockener als auch mit über P_2O_5 getrockneter Stärke. Die beiden Stärkearten verkleisterten bei deutlich verschiedenen Temperaturen ($5' = 4$ bei 61° bzw. bei $58\,^1/_2{}^\circ$).

Die Bereitung der Kartoffelstärke aus den Knollen geschah in der üblichen Art. Nachdem die Stärke gut ausgewaschen war, wurde ein Teil mit der 20fachen Menge Wasser gleich auf die verschiedenen Temperaturen erhitzt. Auch hier dauerte das Erhitzen 2 Stunden.

Der andere Teil der Stärke wurde an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet und dann mit der 20fachen Menge Wasser erhitzt.

Die Versuchsergebnisse findet man in den folgenden beiden Tabellen (bei zweistündigem Erhitzen im Drehthermostaten):

Röntgenspektrum.

	Intervall	5' = 4	Unscharfe Spektra
Feucht (nie getrocknet)	60°—62°	61°	$60\,^1/_2{}^\circ$—$61\,^1/_2{}^\circ$ (sehr klein)
Lufttrocken	59°—$61\,^1/_2{}^\circ$	$60\,^1/_2{}^\circ$	59°—61°

Prozentsatz der anisotropen Stärkekörner.

	56°	58°	60°	61°	62°
Feucht (nie getrocknet gewesen). .	100%	93%	40%	15%	1%
Lufttrocken	100%	90%	20%	5%	1%

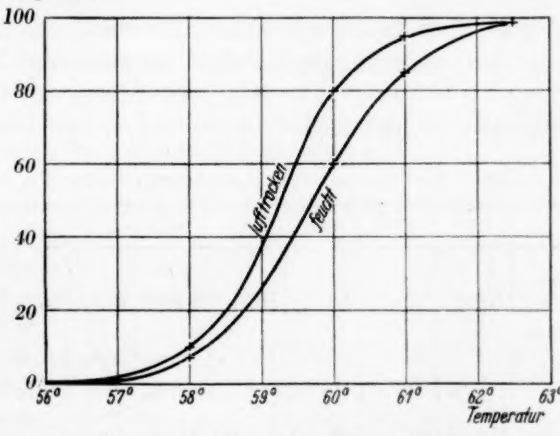


Fig. 7. Prozentsatz isotrop gewordener Stärkekörner als Funktion der Temperatur, im Verkleisterungsintervall, bei zweistündigem Erhitzen von selbsthergestellter Kartoffelstärke (feuchte, noch nie getrocknete und lufttrockene Stärke).

Der Unterschied zwischen feuchter und lufttrockener Stärke ist daher gering; er beträgt etwa $^1/_2$°; aber besonders an der Zahl anisotroper Körner ist er zweifellos nachweisbar (siehe Fig. 7).

Diese Erfahrung deckt sich gut mit dem Umstande — welchen wir später in einem folgenden Aufsatz der Reihe bringen werden —, daß der Unterschied des Röntgenspektrums zwischen einer nassen und einer lufttrockenen Kartoffelstärke nur gering ist. Auch der Anisotropie nach ist der Unterschied viel kleiner als in Abschnitt 3 oder 5; hier maximal $^3/_4$°.

5. Vergleich von feuchter und trockener selbsthergestellter Kartoffelstärke (zweites Präparat).

Bei diesem Präparat, das bei anderen Temperaturen verkleistert als das vorige, wurde feuchte (noch nie getrocknete) Stärke mit trockener Stärke verglichen, welche durch 14tägiges Trocknen bei Zimmertemperatur über P_2O_5 erhalten worden war. Das Erhitzen mit der 20fachen Menge Wasser dauerte auch hier 2 Stunden.

Röntgenspektrum.

	Intervall	5′ = 4	Sehr unscharfe Spektra
Feucht (noch nie getrocknet gewesen)	57°—59$^1/_2$°	58$^1/_2$°	58°—59°
Trocken (14 Tage bei 15°—20° über P_2O_5)	51°—56°	55°	53$^1/_2$°—55$^1/_2$°

Die mittlere Verkleisterungstemperatur liegt also röntgenographisch erheblich niedriger als bei dem erstgenannten selbsthergestellten Präparat, bei 5′ = 4 etwa 3$^1/_2$°, im Anfang des Verkleisterungsintervalls etwa 6° niedriger.

Prozentsatz der Stärkekörner anisotrop (siehe Fig. 8).

	52°	53°	54°	55°	56°	57°	58°	59°	60°
Feucht (noch nie trocken gewesen)	100%	100%	100%	100%	100%	90%	50%	10%	1%
Trocken (14 Tage bei 15°—20° über P_2O_5)	65%	50%	15%	—	5%	—	1%	—	—

Durch das Trocknen wird daher die Verkleisterungstemperatur um etwa 5° C erniedrigt bei 50%, um 6° oder mehr im Anfang des Verkleisterungsintervalls.

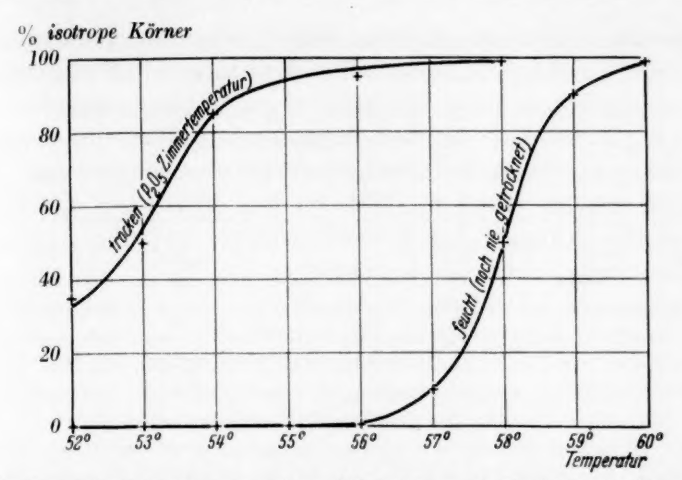


Fig. 8. Prozentsatz isotrop gewordener Stärkekörner als Funktion der Temperatur, im Verkleisterungsintervall, bei selbsthergestellter Kartoffelstärke (feuchte, noch nie getrocknete und bei Zimmertemperatur über P_2O_5 getrocknete Stärke).

6. Vergleich des Röntgenspektrums und des Prozentsatzes anisotroper Körner im Verkleisterungsintervall.

Es ergibt sich also durch die vorliegende Arbeit nochmals, daß, wenn die erste Änderung im Röntgenspektrum nachweisbar ist (5′ verstärkt im alkoholgefällten Präparat), schon ein nicht unerheblicher Teil der Stärkekörner ihr schwarzes Polarisationskreuz (zwischen gekreuzten Nicols untersucht) verloren haben. Aber dieses Verhältnis scheint nicht konstant zu sein, sondern von dem Muster der Kartoffelstärke abzuhängen.

Die folgende kleine Tabelle möge dies belegen:

Untere Temperaturgrenze, bei der die erste Änderung des Röntgenspektrums sichtbar ist (5′ verstärkt)		Prozent anisotrope Körner bei derselben unteren Temperaturgrenze
Abschnitt 3		
Lufttrocken	57½°	65%
Getrocknet 24 Stunden bei 100°	56°	50%
Abschnitt 4		
Feucht (nie getrocknet)	60°	40%
Lufttrocken	59°	15%
Abschnitt 5		
Feucht	57°	90%
14 Tage bei Zimmertemperatur über P_2O_5 getrocknet	52°	65%

Freilich ist dazu zu bemerken, daß die untere röntgenographische Grenze des Verkleisterungsintervalls sich nicht so scharf angeben läßt, wie man wünschen möchte, und meist etwas zu hoch angegeben wird. Aber wir glauben, daß die oben angegebenen Zahlen, zusammen mit den vorher in Abschnitt 1c mitgeteilten Tatsachen, es sehr wahrscheinlich machen, daß ein Stadium der erhöhten Quellung, in dem die Anisotropie verschwunden ist, der Änderung des Röntgenspektrums vorangeht.

Möglicherweise hat dieses Stadium Beziehung zu dem von H. Huss beschriebenen Stadium einer erhöhten gleichmäßigen Quellung, die noch mehr oder weniger diffus sein soll, bevor sie später tangential wird[1]; und zu dem von Max Nyman[2] beschriebenen Stadium der Verkleisterung, in dem das schwarze Polarisationskreuz breiter und breiter wird, bis das ganze Korn isotrop geworden ist.

Es scheint daher Anisotropieverlust mit Quellung den weiteren Änderungen voranzugehen[3]. Mit diesem Prozeß geht ein Verlust der Anisotropie gepaart, möglicherweise, weil die Kriställchen mit *B*-, *A*- oder *C*-Spektrum erstmals ihre radiale Ordnung verlieren. Dann ändert sich, bei stärkerer Quellung, das Röntgenspektrum[4].

Eine folgende Abhandlung dieser Reihe wird dieses isotrope erste Stadium der Verkleisterung ausführlich untersuchen.

7. Der Einfluß des Vertrocknens auf die mittlere Verkleisterungstemperatur.

Wie wir im Abschnitt 3 bis 5 gesehen haben, wird die mittlere Verkleisterungstemperatur durch Trocknen und Wiederwässerung erheblich ($1^1/_2°$ bis 4°) erniedrigt, und zwar sowohl durch 24stündiges Trocknen bei 100° C wie durch 14tägiges Trocknen bei Zimmertemperatur.

Eine solche irreversible Änderung der Stärke kann erklärt werden entweder durch eine teilweise Zerstörung der gewachsenen Struktur der Stärkekörner (im Sinne der XV. und XVI. Abhandlung[5]) oder durch eine Änderung des Stärkemoleküls bzw. der Stärkemicelle bzw. durch ein Verwittern der Stärkekriställchen, denen Kristallwasser entzogen worden ist.

Daß eine Änderung der Moleküle (bzw. Micelle) wenigstens mit im Spiel ist, ist im Lichte der folgenden Tabelle von M. Samec und S. Jenčič wahrscheinlich. Diese Autoren haben, ebenso wie wir, ihre Stärke zuerst getrocknet und ihr dann gestattet, wiederum ihr hygroskopisches Wasser an der Luft aufzunehmen. Dann haben sie verfolgt, wie eine Reihe wichtiger Eigenschaften, wie Viscosität der Lösung,

---

[1]) Huss, H., Ark. for Botanik 18 (1922 bis 1924) 1. [2]) Nyman, M., Z. Nahrungs- u. Genußmittel 24 (1912) 673. [3]) Siehe auch in Abschn. 1 unter c. [4]) Im alkoholgefällten Präparat untersucht. [5]) XV. und XVI. Abh. der Reihe: Z. physik. Chem. (A) 168 (1933) 321, 334.

Alkoholfällbarkeit derselben, osmotischer Druck, ultrafiltrierbarer Anteil (durch ein Kollodiumfilter) und Reduktionsvermögen sich durch das Trocknen geändert haben.

Veränderung der Kartoffelstärke beim Trocknen[1]) (nach M. SAMEC und S. JENČIČ).

(Die Lösung wurde durch zweistündiges Erhitzen eines 2% igen Kleisters auf 120° C bereitet.)

Art des Trocknens	Viscosität (t/t_1)	Alkoholfällbarkeit	Osmotischer Druck in mm Wassersäule	Ultrafiltrierbarer Anteil in %	Reduktionsvermögen
Nativ	4·75	starke Trübung bis Niederschlag	43	5	0
37 Tage bei 20° in vacuo getrocknet	4·10	starke Trübung	39	9	0
3 Tage bei 60° in vacuo getrocknet	3·46	starke Trübung	34	15	0
2 Tage bei 105° in vacuo getrocknet	1·21	starkes TYNDALL-Phänomen	87	25	schwach

Wie ersichtlich, zeigt diese Tabelle überzeugend, daß nur durch das Trocknen der Stärke — besonders aber bei höherer Temperatur — eine Verkleinerung der Micelle, bzw. der Moleküle eintritt. Es fällt zur Zeit schwer zu entscheiden, ob es die Micelle oder die Moleküle sind, welche verkleinert werden. Aber das bei stärkerem Trocknen (bei 105° C) auftretende Reduktionsvermögen ist doch ein starker Hinweis, daß auch die Moleküle verkleinert werden.

Alle diese Tatsachen würden gut mit der Hypothese stimmen, daß doch auch eine chemische Änderung, irgendeine Vorstufe der Pyrodextrinbildung[2]) (vom Typus des weißen Dextrins des Handels)

[1]) SAMEC, M. und JENČIČ, S., Kolloid-Beih. 7 (1915) 137. SAMEC, M., Kolloidchemie der Stärke. Dresden: Theodor Steinkopff 1927, S. 132; siehe auch S. 134. Nähere Einzelheiten sind im Original nachzulesen. Hier, wie in so vielen anderen Fragen der Stärkechemie, verdanken wir der SAMECschen Schule ein schönes, rein phänomenologisch gesammeltes Tatsachenmaterial, indem die gleiche Untersuchungsmethode in derselben Weise bei dem in verschiedener Art vorbehandelten Ausgangsmaterial angewandt wird. Auch wenn man den absoluten Wert der erhaltenen Zahlen — z. B. bei den osmotischen Druckmessungen — nicht als sicher betrachtet, so ist doch bei vergleichenden Versuchen (wie die vorliegenden) nicht zweifelhaft, ob eine Eigenschaft bei der Behandlung abnimmt oder zunimmt. [2]) Über die Pyrodextrinbildung siehe die vorläufige Mitteilung von J. R. KATZ, Dextrin (British gum) formed by heating dry starch, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53 (1934) 555.

mit im Spiel ist. Überdies wird sicher durch die Wasserentziehung auch die gewachsene Struktur der Stärkekörner beschädigt. Die Stärkekriställchen verwittern ja, und mit dieser Verwitterung stimmen wahrscheinlich die Abnahme der Viscosität und das Steigen des osmotischen Druckes überein (siehe Tabelle).

Welches ist die irreversible Änderung, die nach Austrocknen und Wiederwässern entstanden ist? Möglicherweise ein Anfang von Pyrodextrinbildung, ähnlich wie im sogenannten weißen Dextrin des Handels, aber dort viel ausgesprochener. Dieselbe ließe sich z. B. erklären durch die Umsetzung einzelner $C_6H_{10}O_5$-Gruppen des kettenförmigen Stärkemoleküls in β-Laevoglukosanreste mit entsprechendem Bruch der Kette im Stärkemolekül. Durch die Verkürzung der Stärkekette würde ein Teil der Stärkesubstanz löslich werden und etwas Reduktionsvermögen auftreten (wie beim weißen Dextrin). Auch könnte die Eigensäure der Stärke (Amylophosphorsäure) etwas Hydrolyse geben.

Daß die vorher mit verdünnter Salzsäure vorbehandelte Stärke (Samec und Jenčič, loc. cit.) viel stärkere Veränderungen nach dem Trocknen zeigt, würde dann mit der aus der Technik bekannten Tatsache übereinstimmen, daß die Bildung des weißen Dextrins sehr stark durch kleine Säuremengen gefördert wird.

Überdies ist als Möglichkeit der Erklärung noch an den Umstand zu denken, daß jede einmal ausgetrocknet gewesene quellbare Substanz weniger Wasser aufnimmt als vorher, also eine höhere Temperatur braucht, bevor die Quellung der Verkleisterung auftritt.

Aber wir haben experimentell gefunden, daß die Verkleisterungstemperatur erniedrigt wird durch vorheriges Trocknen der Stärke. Diese Erniedrigung ist daher durch die letztgenannte Theorie nicht zu erklären. Die Erniedrigung könnte nur durch deren Einfluß verkleinert werden.

Dadurch wird ein neues Argument erbracht für unsere schon mehrfach verteidigte These, daß die Quellung nicht die Grunderscheinung der Verkleisterung ist (sondern eine sekundäre Folge dieser Grundursache).

Angaben in der Literatur, daß die Verkleisterungstemperatur durch Trocknen erheblich erhöht wird, sind mit unserer neuen, viel exakteren Methode nachzuprüfen, bevor sie als glaubwürdig erscheinen. Besonders sollen sie als Endzustände (der Verkleisterung) geprüft werden.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1].

XXVII. Einfluß von Ausfrieren auf das röntgenographische Retrogradieren von Stärkekleister und von Stärkelösungen (unter besonderer Berücksichtigung der sogenannten unteren Grenzkonzentration des Retrogradierens).

Von

J. R. Katz und **A. Weidinger.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 5. 37.)

Bei dem weiteren quantitativen Vergleich der beiden Methoden, um die Retrogradation der Stärke nachzuweisen und zu messen, wurde jetzt der Fall des Ausfrierens von Stärkekleister und Stärkelösungen untersucht. Nach älteren Untersuchungen wird nach Ausfrieren und Auftauen von Stärkekleister und Stärkelösungen eine größere Menge malzresistenter Substanz gefunden als ohne Ausfrieren.

Röntgenographisch untersucht, war bei dem 5- bis 30% igen Kleister, sofort nach dem Ausfrieren und Auftauen, gar keine Retrogradation nachzuweisen (alkoholentwässert geben sie ein V-Spektrum); ebensowenig bei 2- bis 3% igen Lösungen löslicher Stärke. In beiden Fällen wirkt das Ausfrieren wahrscheinlich durch Keimbildung. Denn es wurde der Nachweis geführt, daß solche ausgefrorene und wiederum aufgetaute Kleister oder Lösungen nachher schneller retrogradieren (röntgenspektrographisch nachgewiesen) als nicht gefroren gewesene.

Bei 4- bis 10% igen Lösungen von löslicher Stärke (nach Lintner) wurde der Nachweis geführt, daß sie nach dem Auftauen retrogradiert sind (ein B-Spektrum aufwiesen).

Die hiermit gefundene Tatsache, daß einzelne wasserlösliche Stärkeabbauprodukte erst oberhalb einer gewissen, kritischen Konzentration revertieren oder retrogradieren, ist technisch eine bekannte Tatsache und wird gelegentlich auch in der wissenschaftlichen Literatur erwähnt. Eine vorläufige Vorstellung, wie die Geschwindigkeit des Retrogradierens vom Wassergehalte abhängt, wird entwickelt.

Endlich wird ein Versuch gemacht, diese Tatsachen experimentell zu erklären unter der Annahme, daß die Stärke sich beim Retrogradieren zuerst in sehr zähflüssigen Tröpfchen ausscheidet (Arthur Meyer) und erst nachher zu einer kristallinen Substanz mit B-Spektrum kristallisiert.

[1]) XXVI. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 405.

1. Einleitung. Einfluß des Ausfrierens auf das durch Malzresistenz gemessene Retrogradieren.

Es ist aus der älteren Literatur über Retrogradieren von Stärkekleister bekannt, daß ein ausgefrorener und wiederum aufgetauter Stärkekleister sich nachher gegen Malzextrakt wie ein viel stärker gealterter benimmt als ein nicht ausgefroren gewesener.

Schon Arthur Meyer beschreibt im Jahre 1895 einen solchen Versuch[1]). (Es mag hierbei kurz erwähnt sein, daß er es gewesen ist, der in diesem Versuch — 10 Jahre vor L. Maquenne — zuerst klar beschrieben hat, daß die Menge malzresistenter Substanz beim Altern des Stärkekleisters zunimmt[2]).) Dreimal je 5 g Kartoffelstärke (4·24 g wasserfreie Stärke) wurden mit 100 g Wasser verkleistert, dann noch 3 Stunden im siedenden Wasserbade, am Rückflußkühler, erhitzt, dabei öfters stark geschüttelt.

a) Der ersten Portion des Kleisters wurde nach dem Abkühlen auf 15° 10 cm³ Malzauszug[3]) zugegeben; das Ganze wurde eine Nacht stehen gelassen (bei 15°), dann wurde der unlösliche Rückstand auf dem Filter gesammelt. Ausbeute 2·3%.

b) Das Verfahren wie bei a, nur wurde der Kleister 6 Stunden bei 15° stehen gelassen, bevor der Malzextrakt zugesetzt wurde. Ausbeute 13%.

c) Der Kleister wurde 2 Stunden lang gefroren aufbewahrt, dann auf 20° erwärmt, mit 70 cm³ Malzauszug versetzt und eine Nacht hindurch stehen gelassen. Ausbeute 30%[4]).

Es fällt nicht leicht, diese älteren Erfahrungen zu erklären. Wir haben darum das gleiche Problem nochmals mit Hilfe der Röntgenspektrographie untersucht, um zu sehen, ob man durch die Anwendung dieser Untersuchungsmethode mehr Licht in das alte Problem bringen kann. Dabei hat die neue Untersuchungsmethode der älteren gegenüber den Vorzug, daß sie die ganze Menge des retrogradierten Anteils anzeigt und nicht nur einen — im Grunde un-

[1]) Meyer, A., Die Stärkekörner. Jena: G. Fischer 1895. S. 5. [2]) Diese wichtige Tatsache ist daher nicht von L. Maquenne entdeckt worden. Er war es aber, der sie allgemein bekannt gemacht hat, indem er diese Zunahme an malzresistenter Substanz beim Altern als Maß für den von ihm geprägten Begriff des „Retrogradierens" der Stärke gewählt hat (d. h. Rückkehr nach der unverkleisterten Form). [3]) 100 g fein gemahlenes helles Malz wurden mit 250 cm³ Wasser gemischt, 6 bis 12 Stunden stehen gelassen; dann klar filtriert. [4]) Freilich wurde bei Versuch c 70 cm³ Malzextrakt zugefügt, statt 10 cm³ bei a und b.

kontrollierbaren — Anteil desselben (von dem angenommen wird, daß er symbat geht mit der ganzen Menge retrogradierter Stärke, deren Größe man nicht kennt). Es wird ja bei der Malzverdauung nach L. MAQUENNE auch ein Teil der retrogradierten Stärke zerstört; wie ja z. B. durch seine Erfahrung bewiesen wird, daß man um so weniger malzresistente Substanz findet, je intensiver der Malzextrakt wirkt. (Bei durch Autoexzitation verstärkter Wirkung findet er bei der gleichen Lösung überhaupt keine malzresistente Substanz!) So gibt seine Methode bloß relative Werte bei dem Vergleich von frischem und gealtertem Kleister, während die Röntgenmethode in dieser Hinsicht viel günstiger steht.

ARTHUR MEYER erklärt diese Wirkung des Alterns und des Gefrierenlassens so, daß die Stärke sich beim Altern und beim Gefrieren in kleinen Tröpfchen einer wasserarmen dickflüssigen Stärkelösung abscheidet — einer „amylosigen Wasserlösung", wie er sagt[1]). Diese Tröpfchen sollen von Malzextrakt viel langsamer angegriffen werden als die Flüssigkeit vor der Entmischung, meint ARTHUR MEYER; er beschreibt dann weiter, daß er diese zähflüssigen mikroskopischen Tröpfchen selber beobachtet hat[2]).

Versucht man die Vorstellung von ARTHUR MEYER über die Tröpfchenbildung mit den röntgenographischen Ergebnissen zusammenzubringen, so kommt man zu dem Bilde, daß die in Tröpfchen abgeschiedene — vielleicht zuerst amorphe Substanz — im Laufe der Zeit bzw. im Laufe der Malzverdauung zu Amylokoagulose kristallisiert[3]).

Anderseits hat L. MAQUENNE in seinen bekannten Untersuchungen[4]) die Malzresistenz als die Folge der Rückkehr der Stärke

[1]) Loc. cit., S. 6. Leider hat er diese Tröpfchen in seinem Buche nicht abgebildet; aber er gibt an, daß sie einen höheren Brechungsindex haben und wasserarm sind. [2]) Loc. cit., S. 6. Dabei ist zu bemerken, daß der von ARTHUR MEYER studierte 5% ige Stärkekleister 3 Stunden lang unter starkem Schütteln erhitzt worden war (siehe S. 424 dieser Abhandlung). Wie wir nachher festgestellt haben, bringt dieses Schütteln und Erhitzen die zu Blasen gequollenen Stärkekörner zum Zerfall und zur Lösung. Deshalb haben wir bei diesem „Kleister" in Wirklichkeit mit einer Stärkelösung zu tun, welche noch eine Anzahl Blasen und Fragmente derselben enthält. Dieser Umstand erklärt, wie es möglich gewesen ist, daß er beim Altern der Lösungen die Bildung von zähflüssigen Tröpfchen beobachten konnte. [3]) Ob die Alkoholfällung mitwirkt an der Bildung der kristallinen Substanz mit B-Spektrum, wird in einer folgenden Abhandlung der Reihe nochmals geprüft werden. [4]) MAQUENNE, L., C. R. Acad. Sci. Paris **137** 88, 797, 1266; **138** (1903 bis 1904) 213, 375. Ann. Chim. Physique (8) **2** (1904) 109. C. R. Acad. Sci. Paris **147** (1908) 813 (usw.).

in die unverkleisterte Form aufgefaßt. Der Unterschied der beiden Theorien besteht darin, daß ARTHUR MEYER die Malzresistenz auf das Ausfallen der Stärke zurückführt, L. MAQUENNE auf die Rückkehr in die Richtung der unverkleisterten Stärke. Als neues Zeichen dieser Rückkehr in den unverkleisterten Zustand hat dann J. R. KATZ 1928 die Änderung des Röntgenspektrums beschrieben[1]).

Dabei ist hervorzuheben, daß in unseren bisherigen Veröffentlichungen noch nicht nachgewiesen worden ist, in welchem Grade die Menge malzresistenter Substanz mit der Menge Substanz, die ein *B*-Spektrum aufweist, symbat geht. Wir haben gefunden, daß beide in der Wärme (60° bis 70° C) nicht auftreten[2]), und daß beide bei 20° oder bei 3° mit der Zeit zunehmen[3]). Insoweit gehen also beide Änderungen sicher symbat. Aber die Frage, ob sie auch in anderen Fällen und bei genauerer Prüfung symbat gehen, muß noch durch spätere systematische Untersuchungen festgestellt werden.

2. Einfluß des Ausfrierens auf das Röntgenspektrum von Stärkekleister.

Kartoffelkleister — bei 99° C hergestellt (ohne die Blasenstruktur des Stärkekleisters zu zerstören)[4]) — wurde in eine Reagensröhre gebracht, dieselbe wurde verkorkt, und dann wurde der Kleister mittels Kohlensäureschnee und Alkohol ausgefroren. Dazu wurde Kohlensäureschnee mit wenig Alkohol in einem Dewar-Gefäß ge-

[1]) Kapitel X-ray Spectrography of Starch, in: WALTON, R. P., A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. New York: Chemical Catalog Co. 1928. Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 37, 90. [2]) Siehe XXIV. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 181. [3]) Siehe: v. ITALLIE, TH. B., Diss. Amsterdam 1930. S. 52 bis 66, besonders S. 57. Diese Versuche werden bald in einer folgenden Abhandlung dieser Reihe beschrieben und neu erläutert werden. [4]) Für die Bereitungsart des Kleisters siehe vorige Abhandlungen dieser Reihe; kurz zusammengefaßt: Die Stärke wird mit $^1/_5$ des Wassers bei Zimmertemperatur gemischt, dann werden die anderen $^4/_5$ des Wassers siedend unter gutem Umrühren zugegossen. Dann wurde der Kolben mit Stärkekleister im siedenden Wasserbad so lange erhitzt, bis der Inhalt die Temperatur von 99° C angenommen hatte. Rühren wurde auf ein Minimum beschränkt, der Versuch unterbrochen durch Abkühlen mit fließendem Wasser, sobald die Temperatur von 99° C erreicht worden war. Unter diesen Umständen sind die Stärkekörner nicht gelöst oder zerfallen: sie sind nur stark aufgequollen (und zwar zu Blasen). Der Versuch ist nur gelungen, wenn sich bei der Verkleisterung keine Klumpen gebildet haben.

Alle Versuche für diese Abhandlung wurden zweimal ausgeführt. Das zweite Mal wurden die auf 99° C gebrachten Muster 1 Stunde lang bei 99° C gehalten, bevor sie ausgefroren wurden. Die aufgequollenen Stärkekörner sind dann etwas mehr zerquollen.

mischt und die Reagensröhre wurde in dieses dickflüssige Gemisch gestellt. Nachdem sie 2 Stunden lang darin gestanden hatte, wurde sie durch Umspülen mit einem Strom Leitungswasser (etwa 20° C) möglichst schnell aufgetaut — ohne die Reagensröhre auf höher als 20° C zu erwärmen[1]). Sofort nach dem Auftauen wurde der Inhalt der Röhre mit der 20fachen Menge 96%igem Alkohol — auf einmal zugefügt — nach der richtigen Methode[2]) entwässert. Die gleichmäßig entwässerte pulverförmige Substanz wurde auf ein kleines BUCHNER-Filter abgesaugt und gleich mit 96%igem Alkohol nachgewaschen, dann in einem trockenen Luftstrom von Alkohol befreit und an der Luft liegen gelassen. Sie wurde in ein dünnwandiges, an der einen Seite geschlossenes Glasröhrchen (Lumen 1·0 mm, Wanddicke 0·01 bis 0·03 mm) eingefüllt und — nachdem das Röhrchen auch an dem anderen Ende zugeschmolzen war — in dieser Form durchstrahlt.

Es ergab sich, daß der nach dem Gefrierenlassen und Auftauen mit Alkohol entwässerte Stärkekleister ebenso ein *V*-Spektrum aufwies wie ein nicht gefrorenes Präparat. Ausfrieren und Auftauen von Stärkekleister führt daher an sich nicht zu einer röntgenographisch nachweisbaren Retrogradation.

Dieses Ergebnis wurde übereinstimmend an 5%igem, 10%igem, 20%igem und 30%igem Kartoffelkleister und an 5%igem Weizenkleister erhalten. Liegt eine Dissoziation vor unter den Kennzeichen des Retrogradierens? So daß das eine Kennzeichen der Retrogradation sich beim Altern des Stärkekleisters bzw. der Stärkelösung ändert (Malzresistenz), während das andere Kennzeichen (Röntgenspektrum) sich nicht ändert?

Nach einer solchen Dissoziation haben wir seit vielen Jahren systematisch gesucht. Denn nur durch das Finden solcher Dissoziationen — oder anderseits durch die fortgesetzten Fehlschläge, solche Dissoziationen nachzuweisen — kann man ein Urteil über die Einfachheit bzw. die Kompliziertheit der Erscheinung bekommen.

Aber hier liegt unserer Meinung nach vorläufig kein Grund vor, eine Dissoziation anzunehmen. Denn das Röntgenspektrum wurde

[1]) Erwärmen auf höhere Temperatur hätte eine eventuell bestehende Retrogradation teilweise rückgängig machen können. Siehe XXIV. Abh.: Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 181; XVI. Abh.: Z. physik. Chem. (A) **160** (1934) 334.
[2]) Siehe für die Beschreibung der richtigen Methode besonders die XXIII. Abh.: Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 430, speziell 438.

gleich nach dem Gefrierenlassen und Auftauen untersucht, die Malzresistenz viele Stunden (16 bis 24 Stunden) später. Die beiden Versuche sind daher nicht unter den gleichen Umständen ausgeführt worden. Der folgende Versuch ist aber unter vergleichbaren Umständen ausgeführt.

5%iger Kartoffelkleister wurde einmal ohne weitere Vorbehandlung $1\frac{1}{2}$ Tage lang bei 2° bis 3° C aufbewahrt; anderseits bei der gleichen Temperatur stehen gelassen, nachdem der Kleister (wie oben) gefroren und aufgetaut worden war. Der nicht gefrorene Kleister wies nach $1\frac{1}{2}$ Tagen Retrogradieren ein *V*-Spektrum auf, der gefroren gewesene ein nahezu reines *B*-Spektrum. Es besteht daher auch beim röntgenographisch definierten Retrogradieren eine starke Förderung des Retrogradationsprozesses durch vorheriges Ausfrieren und Auftauen[1]).

Jedenfalls muß man nach den Ergebnissen der XIV. Abhandlung dieser Reihe annehmen, daß frischer Stärkekleister und Stärkelösung aus amorphen Micellen bestehen (oder besser aus solchen, die kein Kristallspektrum geben[2])) oder größtenteils aus solchen (je nachdem Stärkekleister bzw. Stärkelösung konzentriert sind). Wir haben am Anfang dieser Untersuchungen (III. und IV. Abhandlung der Reihe) die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß solcher Kleister oder solche Lösung eine wesentliche Menge von Micellen enthalten könnte, welche ein kristallinisches *V*-Spektrum aufweisen[3]). Aber seitdem es auch noch gelungen ist, durch geeignete Präzipitation der Lösungen feste Substanzen mit amorphem Röntgenspektrum zu erhalten[4]), scheint diese am Anfang unserer Untersuchungen gemachte Annahme nicht länger wahrscheinlich. Zwei der folgenden Abhandlungen dieser Reihe kommen auf diese Frage ausführlich zurück.

Anscheinend kristallisiert daher frischer Kleister bei der Fällung mit Alkohol und durch die Fällung (zum Teil) zu kristalliner Substanz mit *V*-Interferenzen aus, während die diffuse Schwärzung zwischen den 4′- und 6′-Grenzen des *V*-Spektrums als amorpher Ring zu betrachten ist[5]).

[1]) Die Tatsache, daß die Geschwindigkeit des Retrogradationsprozesses etwas schwierig reproduzierbar ist, kommt bei vergleichenden Versuchen nicht als Störung in Betracht, wenn die Unterschiede so groß sind, wie oben im Text angegeben.
[2]) XIV. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 129, besonders Fig. 3 und 4, S. 133; Fig. 6, S. 135.
[3]) III. und IV. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 67, 81.
[4]) Siehe: Samec, M. und Katz, J. R., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 950.
[5]) Durch diese — auf Grund der XIV. Abhandlung dieser Reihe im Jahre 1933 veröffentlichte Ansicht — sind einige Schlußfolgerungen der I. bis IV. Abhandlung dieser Reihe abzuändern. Spätere Abhandlungen (bereits im Angriff) dieser Reihe kommen auf diesen Punkt ausführlich zurück. Für I. bis IV. Abh. dieser Reihe, siehe: Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 37, 60, 67, 81.

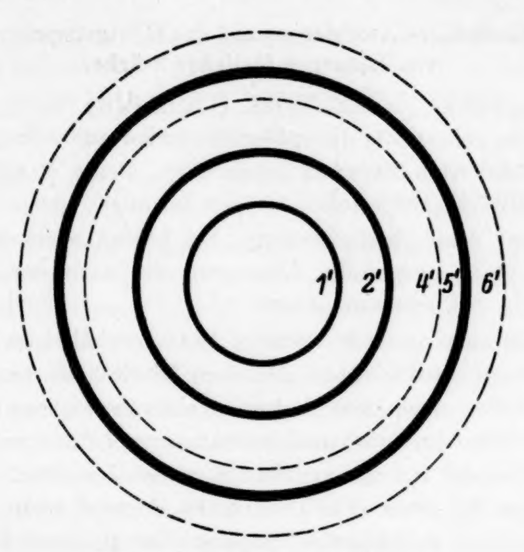


Fig. 1. Schema des *V*-Spektrums.

(4' und 6' sind die Grenzen einer diffusen Schwärzung, 1', 2' und 5' sind Kristallinterferenzen.)

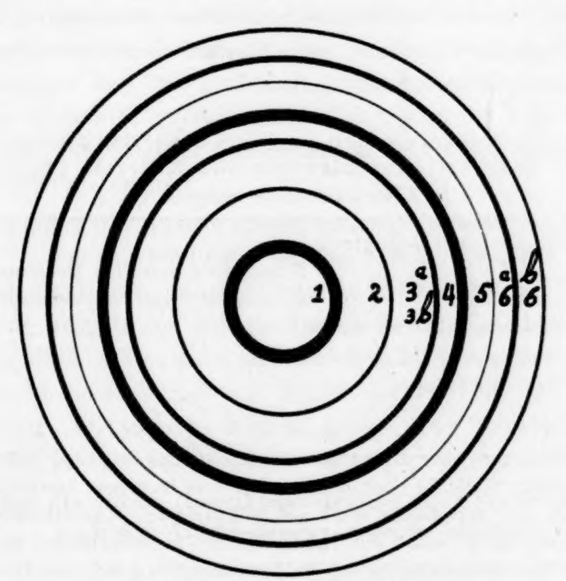


Fig. 2. Schema des *B*-Spektrums.

(Besteht nur aus Kristallinterferenzen.)

Intensität durch Breite der Linien schematisiert.

3. Einfluß des Ausfrierens auf das Röntgenspektrum von Lösungen löslicher Stärke.

Lösliche Stärke von E. Merck (Darmstadt) wurde zuerst für diese Versuche gebraucht; die späteren wurden mit selbsthergestellter löslicher Stärke nach Lintner ausgeführt. Beide Präparate waren aus Kartoffelstärke hergestellt. 10%ige Lösungen geben, gleich nach Auftauen und Alkoholentwässerung, bei beiden Stärkearten gelatinierte bzw. stark ausgefällte Lösungen, die nach der Alkoholentwässerung ein *B*-Spektrum geben.

Es ergab sich nun ein weiterer charakteristischer Unterschied zwischen Lösung und Kleister. Bei dem Einfluß des Gefrierens und Auftauens, sofort nach dem Auftauen entwässert, erwiesen sich nämlich konzentrierte und verdünnte Lösungen als verschieden. Bei der von uns angewandten löslichen Stärke von Merck lag die Grenze bei etwa 4%. Oberhalb dieser Grenze gibt das aufgetaute, sofort entwässerte Präparat der Hauptsache nach ein *B*-Spektrum, unterhalb dieser Grenze ein reines *V*-Spektrum. Bei der Lintner-Stärke lag die Grenze ein wenig niedriger, etwa bei $3^1/_2$%, aber in der gleichen Größenordnung.

Die folgenden Tabellen 1 und 2 geben eine kurze Beschreibung der erhaltenen Röntgennegative.

Tabelle 1. Einfluß des einfachen Ausfrierens auf das Röntgenspektrum verschieden konzentrierter Lösungen von E. Mercks löslicher Stärke (aus Kartoffelstärke hergestellt).

10%	ziemlich scharfes *B*-Spektrum	
$7^1/_2$%	„ „ „	5′ noch etwas verstärkt, Diagramm unscharf[1])
5%	„ „ „	5′ verstärkt, Diagramm unscharf[1])
4%	*V*-Spektrum mit noch etwas überlagertem *B*-, (4 < 5′)	
3%	reines *V*-Spektrum	
2%	„ „	

[1]) Die Bedeutung der Unschärfe des Spektrums bei den Präparaten mit *B*-Spektrum bleibt vorläufig noch unklar. Bei verschiedenen Versuchsreihen fällt diese Unschärfe sehr verschieden stark aus, abhängig von Kleinigkeiten in der Art des Entwässerns (vgl. Tabelle 1 mit Tabelle 2). Pro memoria wollen wir nur daran erinnern, daß Kartoffelstärke bei der Verkleisterung und bei dem Retrogradieren — alkoholentwässert untersucht — ein ähnliches Stadium der Unschärfe durchläuft. Fig. 7 auf S. 36 des Bandes (A) **166** dieser Zeitschrift, sowie Fig. 7 auf S. 424 von Band (A) **170** geben gute Abbildungen von dem Röntgenspektrum, welches ein solches Präparat haben kann.

Tabelle 2. Einfluß des einfachen Ausfrierens auf das Röntgenspektrum verschieden konzentrierter Lösungen von löslicher Stärke nach Lintner (von uns selbst aus Kartoffelstärke hergestellt).

10%	reines scharfes *B*-Spektrum	keine Unschärfe, sehr scharfe Diagramme
7%	" " "	
6%	" " "	
5%	" " "	
4%	" " "	
3%	reines ziemlich scharfes *V*-Spektrum	
2%	" " " "	

Stärkelösungen von 5 bis 10% benehmen sich daher ganz anders als Stärkekleister von 5 bis 10%, indem im erstgenannten Falle Retrogradation nach Gefrierenlassen und Auftauen nachweisbar ist, im zweitgenannten nicht.

Auch bei den Lösungen der löslichen Stärke wurde festgestellt, daß vorheriges Gefrierenlassen und Auftauen das Retrogradieren stark beschleunigt. Eine 3%ige Lösung der Merckschen Stärke, welche nach $1^1/_2$ Tagen Aufenthalt bei 2° bis 3° C ein fast reines *V*-Spektrum aufwies (4′ verstärkt), zeigte nach vorherigem Gefrierenlassen und Auftauen nach dreitägigem Aufenthalt bei 2° bis 3° ein fast reines *B*-Spektrum (alle Röntgenspektren nach der Alkoholentwässerung untersucht).

Zu bemerken ist, daß die löslichen Stärkearten nach dem Erhitzen ihrer Lösungen auf 99° praktisch keine mikroskopisch sichtbaren geformten Elemente (verkleisterte Stärkekörner) mehr enthalten, während die Stärkekleister aus hochgequollenen mikroskopisch sichtbaren Elementen besteht.

4. Einfluß des Aufbewahrens im ausgefrorenen Zustande bei Stärkekleister und bei Stärkelösungen.

Behält man den Stärkekleister oder die 3%ige Stärkelösung 3 Tage lang ausgefroren auf, im Dewar-Gefäß in Kohlensäureschnee mit wenig Alkohol, so weisen sie nach dem Auftauen und der Alkoholentwässerung noch immer ein reines *V*-Spektrum auf. Im ausgefrorenen Zustande bleibt also das röntgenspektrographisch festgestellte Retrogradieren ganz aus.

5. Über die untere Grenzkonzentration des Retrogradierens, nach den Ausfrierungsversuchen beurteilt.

Die oben beschriebene untere Grenzkonzentration des Retrogradierens[1]) ist keine neue Erscheinung. Sie ist bei den

[1]) In 3% iger Lösung ist die lösliche Stärke nicht retrogradiert, bei 4% partiell retrogradiert; wir können daher die untere Grenzkonzentration des Retrogradierens annähernd zu $3^1/_2$% angeben.

wasserlöslichen Abbauprodukten der Stärke sogar eine wohlbekannte Tatsache. Es ist z. B. bei den durch alkalische Oxydierung mit Hypochlorit veränderten Stärkearten ein in technischer Hinsicht gerühmte Eigenschaft, wenn sie in 8 bis 10%igen Lösungen mit der Zeit nicht ausfallen. Ebenso ist es bekannt, daß Pyrodextrine[1]) so hergestellt werden können (sogenannte British gums), daß sie sogar in 50%iger Lösung nicht partiell ausfallen bei Alterung. Diese Grenzkonzentration ist eine der charakteristischen Eigenschaften eines löslichen Stärkeabbauprodukts.

Bei der durch die Einwirkung von Natriumsuperoxyd nach W. Syniewski[2]) löslich gemachten Stärke gibt dieser Autor an, daß die Lösung ausfällt, wenn sie $5\frac{1}{2}$% oder mehr, daß sie aber klar bleibt, wenn sie weniger als 5% Stärke enthält.

Überraschend an dem Ergebnis unserer Versuche ist aber, daß man für diese untere Grenzkonzentration nach unserer Methode ein so scharfes Maß finden kann. (Ausfrieren und röntgenographische Untersuchung nach Alkoholentwässerung.)

Anderseits haben wir schon in der XXIII. Abhandlung dieser Reihe[3]) gezeigt, daß es in der Kurve der Retrogradationsgeschwindigkeit (als Funktion des Wassergehalts) ein sehr hohes Maximum gibt, und zwar bei ziemlich kleinem, aber nicht allzu kleinem Wassergehalt.

Diese beiden Konzentrationen sind, unserer Ansicht nach, als zwei ganz charakteristische Eigenschaften eines Stärkeabbauproduktes zu betrachten.

Wir hoffen, auf diese beiden Punkte in einer folgenden Abhandlung der Reihe zurückzukommen und zu zeigen, bei welcher Konzentration diese Grenzkonzentration und dieses Maximum der Geschwindigkeit des Retrogradierens bei den üblichen Stärkeabbauprodukten liegen.

---

[1]) Unter Pyrodextrine versteht man Produkte, welche durch Erhitzen von getrockneter Stärke auf höhere Temperaturen (von etwa 200° C, je nach dem Verfahren). Oft wird ein „Katalysator" vor dem Trocknen und Erhitzen zugefügt, z. B. eine Lösung von Salpetersäure oder von Salzsäure. Sie bekommen dann etwas andere Eigenschaften. Die Säure hydrolysiert. Und bei dem Erhitzen setzt die Substanz sich bei erniedrigter Temperatur in Pyrodextrin um. Die ohne Säure erhitzte Substanz heißt in den Englisch sprechenden Ländern „British gum", die nach Säurebehandlung erhitzte Substanz „dextrin". [2]) Syniewski, W., Liebigs Ann. Chem. **309** (1899) 282. [3]) XXIII. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 430.

Bei noch kleinerem Wassergehalt, z. B. bei lufttrockenen Präparaten (15 % hygroskopisches Wasser) bleibt das Retrogradieren völlig aus; es gibt hier also noch eine zweite wichtige Grenze, nämlich der untere Gehalt an hygroskopischem Wasser, bei dem das Retrogradieren anfängt (etwa 40 Teile Wasser pro trockene Stärke bei Weizenstärke)[1].

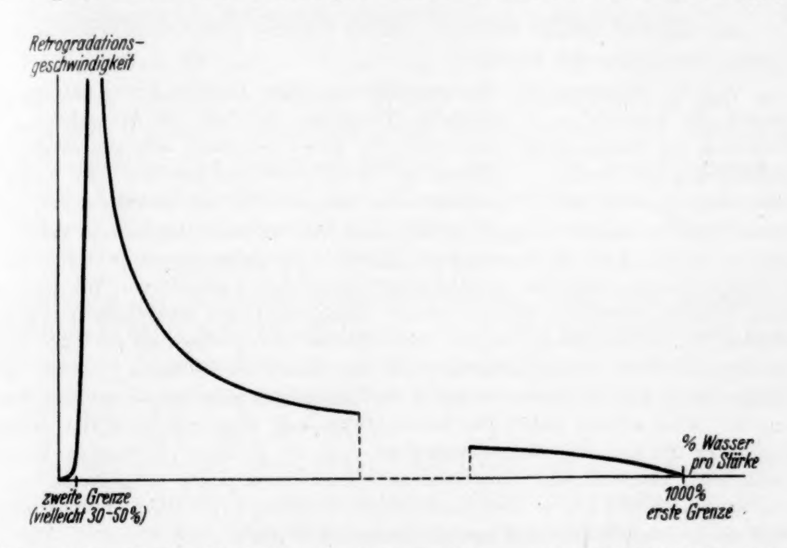


Fig. 3. Schematische Darstellung der Retrogradationsgeschwindigkeit als Funktion des Wassergehalts eines Stärkeabbauprodukts, dessen erste Grenze bei 10 % Stärke (1000 % Wasser) liegt.

Die Kurve, nach welcher — bei einem löslichen Stärkeabbauprodukt, z. B. oxydierter Stärke — die Retrogradationsgeschwindigkeit von der Konzentration abhängt, wird daher annähernd von der schematischen Fig. 3 dargestellt. An derselben ist noch vieles willkürlich. Möglicherweise wird an derselben noch manches zu ändern sein. Aber sie zeigt im Prinzip den Verlauf der Erscheinungen.

6. Schlußwort. Wie weit lassen sich die Versuchsergebnisse erklären?

Die vorliegende Abhandlung zeigt, daß die Erscheinung des Retrogradierens nach Ausfrieren und Auftauen jedenfalls eine kompliziertere ist, als ARTHUR MEYER sich dieselbe seinerzeit gedacht hat. Denn die Änderung des Röntgenspektrums beim Retrogradieren paßt

[1]) Siehe X. Abh. dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 346, besonders S. 352 bis 353.

nicht in das von ihm entworfene einfache Bild. Nach demselben soll die Stärke als dickflüssige Tröpfchen ausfallen und diese sollen von Malz weniger angegriffen werden als die Lösung selbst. Daß eine Substanz mit Kristallspektrum (*B*-Spektrum) entsteht, stimmt aber nicht mit diesem einfachen Bilde.

Die folgende spezielle Erklärung scheint uns eine gute Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen zu sein.

Was die Änderung des Röntgenspektrums beim Retrogradieren betrifft, so könnte die Abscheidung in amorphen Tröpfchen vielleicht ein Vorstadium der Änderung des Röntgenspektrums sein[1]). In diesen jedenfalls sehr konzentrierten Tröpfchen würde dann eine Substanz mit *B*-Spektrum viel schneller bzw. leichter entstehen, als es vor der Entmischung in der viel verdünnteren Lösung der Fall war. Denn wir haben gesehen, daß es ein Maximum der Retrogradationsgeschwindigkeit gibt bei ziemlich kleinem Wassergehalt. Dieser Wassergehalt könnte sehr wohl dem Wassergehalt der wasserarmen, zähflüssigen Tröpfchen nahe liegen. Wir würden dann mühelos verstehen, daß ein einmal durch Ausfrieren ausgeflockter Stärkekleister, bzw. Stärkelösung nachher viel schneller retrogradiert als ein nicht ausgefroren gewesener. Diese Auffassung wird von unserer Beobachtung bestätigt, daß Kleister nach dem Ausfrieren und Auftauen trüber geworden ist als vor dem Ausfrieren. Auch stimmt damit die Beobachtung, daß, wenn ein bei 120° C homogenisierter 2%iger Kleister retrogradiert und bei 2° bis 3° C einzelne Muster ausflocken, dieselben dann röntgenographisch zu einem reinen *B*-Spektrum retrogradiert sind (und auch in ihrer Malzresistenz weitgehend retrogradiert sind), während die anderen Muster viel weniger retrogradiert sind.

---

[1]) Wie man sich diese Entmischung zu amorphen Tröpfchen in halbfesten Amylopektinhüllen des Stärkekleisters vorstellen muß, bleibt gleichfalls zu erklären. Nach Arthur Meyer sollen — soweit wir ihn verstanden haben — die Amylopektinhüllen aus hochkonzentrierten Tröpfchen aufgebaut sein, die durch ein Gerüst von kleinen Mengen einer zweiten Substanz — die sich nicht verkleistert — zu einem anscheinend festen Körper zusammengehalten werden (siehe Fig. 4).

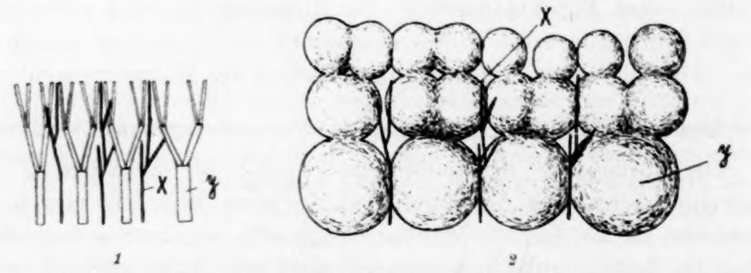


Fig. 4. Schema des Vorganges der Verkleisterung nach Arthur Meyer.
1. Vor der Verkleisterung. 2. Nach derselben.
y sind die Kriställchen, die in Tröpfchen übergehen, *X* diejenigen, welche unverändert bleiben.

Das Bestehen einer unteren Grenze der Konzentration des Retrogradierens (3 bis 10% bei löslicher Stärke) ließe sich im Rahmen der oben angeführten Deutung so erklären, daß unter einer gewissen Konzentration der Stärkelösung die Menge der sich beim Ausfrieren entmischenden zähflüssigen Tröpfchen nur gering ist. Überdies wird deren Wassergehalt um so größer sein, je verdünnter die Stärkelösung ist, aus welcher sie ausfallen; und je wasserreicher sie sind, um so weniger könnten sie vom Maximum der Retrogradierungsgeschwindigkeit entfernt liegen.

Jedenfalls muß man — auch wenn man die im Kleingedruckten entwickelte, spezielle Deutung verwirft — zur Erklärung der beschriebenen Tatsachen annehmen, daß das Ausfrieren und Auftauen eine Keimwirkung irgendwelcher Art hervorruft, deren Anwesenheit das Retrogradieren in der wässerigen Stärkelösung bzw. im Kleister in hohem Grade fördert. Diese Keime könnten Tröpfchen sein, oder Kristallkeime der Substanz mit *B*-Spektrum, oder durch Vermittlung der Tröpfchen zustande kommen (siehe oben im Kleingedruckten) usw. Sofortige Fällung — nach dem Gefrierenlassen und Auftauen — würde dann ein nicht retrogradiertes Produkt geben, aber ein nach gewisser Zeit gefällter Kleister oder Lösung würde eine erhöhte Retrogradation aufweisen.

Bei der weiteren Ausarbeitung der Erklärung der in dieser Abhandlung beschriebenen Erscheinungen stoßen wir weiter auf zwei Fragen, die zur Zeit experimentell zu wenig geklärt sind und die nur durch systematische Versuche geklärt werden können.

Die erste Frage ist der Zusammenhang zwischen Ausfällen und röntgenographisch gemessenem Retrogradieren bei der Alterung. Sind beide der Ausdruck des gleichen Prozesses? Oder verlaufen sie mit einer gewissen Unabhängigkeit nebeneinander?

Die zweite Frage betrifft den Zusammenhang zwischen Malzresistenz und den sonstigen Änderungen bei der Alterung (Ausfallen, Änderung des Röntgenspektrums).

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zwingen uns, diese Fragen aufzunehmen und systematisch zu untersuchen.

Diese Untersuchungen wurden in der ersten Hälfte von 1934 ausgeführt; ihre Veröffentlichung wurde leider durch verschiedene Umstände verspätet.

Abhandlungen zur Physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

XXVIII. Amorphe Spektra der Stärke.

Von

M. Samec und J. R. Katz.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Alexander-Universität in Ljubljana und aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 37.)

Es wurde die Existenz eines anscheinend amorphen Röntgenspektrums der Stärke nachgewiesen, ein breiter Ring von etwa 32 mm Durchmesser bei 40 mm Abstand zwischen Präparat und Platte ($d = 4{\cdot}0_5$ Å).

Dieses Spektrum wird nicht — wie man erwarten könnte — durch möglichst schnelles Präzipitieren von verdünnten (etwa 1% igen) Stärkelösungen erhalten, sondern im Gegenteil durch langsames Präzipitieren (Alkoholpräzipitation). Auch bei stark gequollener, verkleisterter Kartoffelstärke wurden gelegentlich ähnliche amorphe Stärkespektra gefunden.

Gebraucht man das Verfahren der langsamen Alkoholfällung zum Studium des Retrogradierens von 1 bis 5% igen Stärkelösungen, so wird keine Umwandlung einer Substanz mit *B*-Spektrum gefunden, sondern es wird — auch im Verlauf von Wochen und Monaten — immer nur das amorphe Spektrum der Stärke gefunden.

Beim Gelatinieren einer 5% igen Lösung von Lintnerstärke aus Kartoffelstärke wird auch nach dem Gelatinieren ein amorphes Spektrum (und kein *B*-Spektrum) gefunden. Die Frage erhebt sich, ob beim Retrogradieren — besonders bei verdünnten Lösungen — eine amorphe Phase der Bildung einer kristallinischen Substanz mit *B*-Spektrum vorangeht. Die Beantwortung dieser Frage bleibt späteren Abhandlungen dieser Reihe vorbehalten.

1. Amorphe Stärkespektra bei der langsamen Alkoholfällung von Stärkelösungen.

Bisher wurden bei der röntgenspektrographischen Untersuchung von Stärkepräparaten bloß Kristallspektra gefunden[2]). Nach

---

[1]) XXVII. Abhandlung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 423.

[2]) Manche Muster von stark getrockneter nativer Stärke mit *A*-, *B*- oder *C*-Spektrum bekommen beim Trocknen — durch den Austritt des Wassers — ein so unregelmäßiges Gitter, daß ein Spektrum entsteht, das einem amorphen Spektrum ähnlich sieht. Doch liegt hier wohl sicher kein amorphes Spektrum vor, sondern ein unscharf gewordenes Kristallspektrum; denn solche Stärkekörner haben zwischen gekreuzten Nicols ihr typisches schwarzes Polarisationskreuz behalten. (Siehe Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 100, siehe besonders Fig. 2 auf S. 104.)

den Ergebnissen der XIV. Abhandlung muß aber Stärke u. U. im Stärkekleister und in wässerigen Stärkelösungen amorph sein; denn konzentrierter Stärkekleister (1:2) und konzentrierte Lösungen löslicher Stärke (1:1) geben dann keine Kristallinterferenzen[1]). Es wurde deshalb sehr systematisch und mit Anwendung von viel Mühe nach Stärkepräparaten gesucht, welche im lufttrockenen Zustande amorph sind. Zuerst wurde sehr schnelles Ausfallen von Stärkelösungen durch Alkohol versucht. Das führte aber immer nur zu kristallinen Niederschlägen. Nach den Ergebnissen von F. Haber und seinen Assistenten P. Niklassen und J. Böhm[2]) an anorganischen kolloiden Fällungen war zu erwarten, daß die Fällung um so eher amorph ausfallen würde, je schneller die Fällung, je niedriger die Temperatur und je konzentrierter die Lösung ist; denn in diesen Fällen würde die Häufungsgeschwindigkeit die Ordnungsgeschwindigkeit überwiegen. Das schien auch für die Stärkelösungen gelten zu müssen.

Durch einen Zufall haben wir dann eine Methode gefunden, welche uns gestattet, Stärkelösungen zu amorphen Präzipitaten zu fällen. Bei Versuchen über das Altern von Stärkelösungen, welche wir gemeinsam ausgeführt haben[3]), wurde zufälligerweise einmal eine andere Ausführungsform der Alkoholfällung angewandt als die standardisierte.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß in Ljubljana die Lösungen mit Alkohol gefällt, dann mit der Post nach Amsterdam geschickt, dort von Alkohol befreit und röntgenspektrographisch untersucht wurden. Diese Methode — mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt — gab uns schön reproduzierbare Ergebnisse.

Die standardisierte Vorschrift war damals noch nicht so genau ausgearbeitet wie jetzt. Sie schrieb damals vor, daß die 20fache Menge 96%igen Alkohols der Stärkelösung zugefügt wird. Das war (seit dem Jahre 1929, dem Anfang der röntgenographischen Kleisteruntersuchungen des einen von uns) in Amsterdam so ausgeführt worden, daß die 20fache Menge auf einmal zugefügt wurde; aber die Vorschrift war nicht als solche spezifiziert. Als dann in Ljubljana Herr R. Klemen, als Assistent des anderen von uns, diese Vorschrift

[1]) XIV. Abhandlung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 129, siehe besonders Fig. 1, 2, 3 auf S. 131, 133 und 135. [2]) Haber, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1717. Böhm, J. und Niklassen, P., Z. anorg. allg. Chem. **132** (1924) 1.
[3]) Über dieselbe wird in einer folgenden Abhandlung dieser Reihe berichtet werden.

ausführte, hat er sie so verstanden, daß er die 20fache Menge Akohol auf einmal zuzufügen hatte. Er bekam dann konstant dieselben Ergebnisse, wie sie bisher in Amsterdam erhalten worden waren. Frisch bereitete verdünnte Stärkelösungen gaben bei der Fällung mit Alkohol wie bisher *V*-Spektra, ältere *V*- + *B*-Spektra.

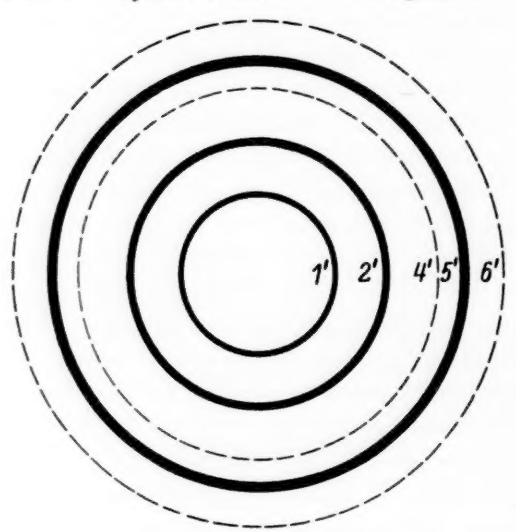


Fig. 1. Schema des *V*-Spektrums.
Intensität durch Breite der Linien schematisiert.

In diesem *V*-Spektrum (Fig. 1) kommt neben den scharfen 5'-, 2'- und 1'-Interferenzen die diffuse Schwärzung vor, welche von den Schwärzungsgrenzen 4' und 6' begrenzt wird. Je nach den Umständen kann der 1-Ring schlecht sichtbar sein, oder es kann der 5'-Ring von der überlagerten diffusen Schwärzung schlecht abgegrenzt sein — wie das auch sonst beim *V*-Spektrum wechselt. Aber immer waren es typische *V*-Spektra, bei denen eben die obengenannte Variabilität bisher zu deren typischen Eigenschaften zu gehören schien.

So wurden *V*-Spektra erhalten bei der Alkoholfällung von frischen Lösungen von 0·4 bis 0·7 % Amyloamylose (aus Kartoffel- und aus Weizenstärke), von 1 % Erythroamylose aus Kartoffelstärke, von 1 % löslicher Stärke nach Lintner und von 1 % löslicher Stärke nach Zulkowsky [1]).

[1]) Amyloamylose = die (mit Jod sich blau färbende) Solfraktion, welche durch Elektrodialyse eines bei 120° C 1- oder 2%igen Stärkekleisters erhalten wird. Amylopektin = die Gelfraktion, welche bei dieser Elektrodialyse entsteht. Erythroamylose = die (mit Jod sich rot färbende) Solfraktion (sogenanntes Sol III), welches

Als dann später Herr Z. ČANIĆ, als Assistent des einen von uns, diese Untersuchungen weiterführte, hat er die Vorschrift anders ausgelegt. Er hat die 20fache Menge Alkohol allmählich zugefügt. Er fügte zu 10 cm³ Stärkelösung zuerst aus einer 10 cm³-Pipette dieselbe Menge Alkohol langsam zu. Nachdem er umgeschüttelt hatte, pipettierte er nochmals eine solche Menge zu usw., und so insgesamt 20mal.

Als dieses Präzipitat unter Alkohol nach Amsterdam gesandt und dort vom anhängenden Alkohol befreit worden war, zeigte es überraschenderweise das lange vergeblich gesuchte amorphe Spektrum! (Siehe Fig. 2 bis 4).

Da Herr ČANIĆ gut reproduzierbar gearbeitet hatte, hatte er bei Wiederholung der Versuche immer wiederum die gleichen Ergebnisse bekommen. So stellte er fest, daß die frisch bereiteten Lösungen der obengenannten Stärkelösungen, in den dort angeführten Konzentrationen, bei der langsamen Ausfällung immer wieder amorphe Stärkespektra gaben.

Auch 5%ige Lösungen von löslicher Stärke nach LINTNER und von löslicher Stärke nach ZULKOWSKY gaben — kurz nach der Bereitung von Herrn ČANIĆ gefällt — amorphe Spektra.

Sind diese Spektra wirklich amorphe Spektra? Oder sind sie aus Kristallkeimen aufgebaut, die zu klein sind, um ein Kristallspektrum zu geben? Beide Möglichkeiten bestehen im Prinzip[1]). Aber ob die zu zweit genannte Möglichkeit in Wirklichkeit besteht oder bloß denkbar ist, läßt sich zur Zeit nicht übersehen.

Vorläufig wollen wir sie als wirkliche amorphe Spektra auffassen, und zwar besonders wegen der Breite der Interferenz, die an ein Flüssigkeitsspektrum erinnert.

2. Vermessung der amorphen Stärkespektra.

Die folgenden Stärkearten — alle von Herrn ČANIĆ gefällt — lieferten alle amorphe Röntgenspektra. Amyloamylose (0·60%) aus Kartoffel- und Weizenstärke; Erythroamylose (1·0%) aus Kartoffel-

durch Erhitzen von Amylopektin bei 100° C gewonnen wird (siehe: SAMEC, M., Kolloidchemie der Stärke, Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1927, S. 195—204). Lösliche Stärke nach LINTNER wird mit $7^1/_2$% Salzsäure bei Zimmertemperatur, aus nativer Stärke bereitet. Lösliche Stärke nach ZULKOWSKY wird durch Erhitzen in Glyzerin bei 180° hergestellt. (Siehe für die löslichen Stärkearten: SAMEC, M., loc. cit., S. 212 bis 235.)

[1]) Sie würden dann einem kristallinen V-Spektrum entsprechen können, bei welchem die 2'-Interferenz zu schwach ist, um sichtbar zu werden; aber die 5'-Interferenz ist dann doch allzubreit für ein Kristallspektrum mit verbreiterten Kristallinterferenzen.

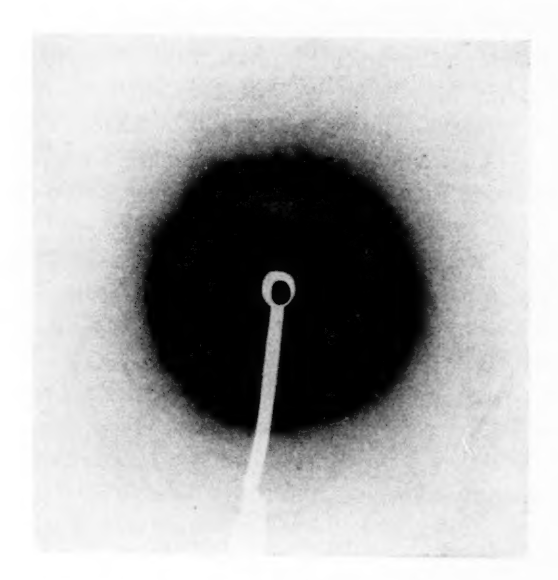


Fig. 2. Röntgenspektrum der Amyloamylose
(aus Kartoffelstärke).

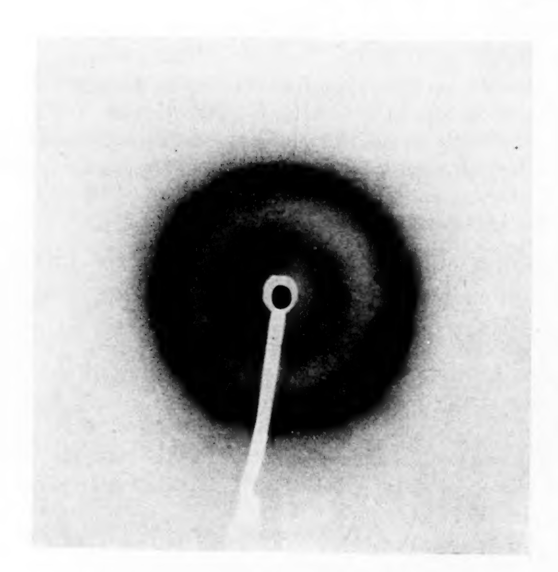


Fig. 3. Röntgenspektrum des Amylopektins
(aus Kartoffelstärke).

stärke (sol III bis V); Amylopektine (0·50 bis 1·0 %) aus Kartoffel- und aus Weizenstärke; lösliche Stärke nach LINTNER und nach ZULKOWSKY (1 %) aus Kartoffel- und aus Weizenstärke; 4·9 % LINTNER-Stärke und 4·8 % ZULKOWSKY-Stärke, beide aus Kartoffelstärke.

Der amorphe Ring wurde von Mitte zu Mitte vermessen; und nach der BRAGGschen Formel wurde der „Netzebenenabstand" des amorphen Ringes berechnet. Tabelle 1 bringt die Ergebnisse[1]).

Tabelle 1. Ergebnisse der Vermessung von amorphen Spektra von löslichen Stärkepräparaten aus Kartoffelstärke.

Stärkelösungen	Durchmesser bei 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte (in mm)	*d*-Wert nach BRAGG in Å
0·4 % Amyloamylose, frisch	32·2	$4{\cdot}0_5$
1 % Amylopektin	32·0	$4{\cdot}0_5$
1 % Erythroamylose	—	—
1 % lösliche Stärke nach LINTNER	32·2	$4{\cdot}0_5$
1 % lösliche Stärke nach ZULKOWSKY	31·6	$4{\cdot}1_5$
5 % lösliche Stärke nach LINTNER, 42 Tage alt	32·3	$4{\cdot}0_5$
5 % Kleister	—	—

Der *d*-Wert von $4{\cdot}0_5$ Å[2]) stimmt gut überein mit dem Abstand der Zentren zweier pyranoiden $C_6H_{10}O_5$-Scheibchen, nach dem Kristalldiagramm der Cellulose. Die zwei Achsen der Elementarzelle, welche senkrecht zur Faserrichtung liegen, messen dort annähernd 8·4 bzw. 7·8 Å (nach dem Schema von KURT H. MEYER und H. MARK für Cellulose[3])). In jeder Achse liegen zwei $C_6H_{10}O_5$-Scheibchen. Die

[1]) In einigen Röntgennegativen der von Herrn ČANIĆ gefällten Stärkeproben waren ganz schwache überlagerte Kristallinterferenzen sichtbar; in fast allen waren diese schwachen Ringe nicht nachweisbar. Wir beabsichtigen diesen Punkt näher zu verfolgen. Wir werden dabei auch prüfen, ob die im ersten Abschnitt beschriebenen Fällungsbedingungen noch irgendwelcher Ergänzung bedürfen, um völlig reproduzierbar zu sein.

[2]) Die Zahl 4·2 Å der vorläufigen Mitteilung (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 776) war um 0·15 Å zu hoch angegeben worden (als Folge einer unrichtigen Angabe des Abstandes zwischen Präparat und Platte auf den damals vermessenen Platten). Übrigens ist die Reproduktion der amorphen Röntgenspektra in der damaligen vorläufigen Mitteilung noch etwas besser gelungen als in der vorliegenden Veröffentlichung, besonders in bezug auf Breite und Abgrenzung des breiten Ringes.

[3]) MEYER, K. H. und MARK, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 596 bis 600.

Dimensionen des Scheibchens (in der Breite und in der Dicke) betragen also 4·2 bzw. 3·9 Å. Mit diesen Zahlen stimmt also der *d*-Wert von 4·0$_5$ Å für den amorphen Ring der Stärke recht gut überein, da er gerade in der Mitte zwischen den beiden Querdimensionen des $C_6H_{10}O_5$-Scheibchens liegt[1]).

Man findet im amorphen Spektrum der Stärkepräparate noch einen zweiten, wenig intensiven Ring, der in Fig. 2 und 3 als kleiner Ring abgebildet ist, in Fig. 4 als gleichmäßig geschwärzte Scheibe. In Fällen wie Fig. 2 und 3 wurde der Durchmesser (von Intensitätsmaximum zu Intensitätsmaximum) zu ungefähr 13·1$_5$ mm gemessen (bei 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte). Dem würde ein *d*-Wert (nach Bragg) von 10·5 Å entsprechen. Der Charakter dieses Ringes ist in unseren Negativen eigentümlich unscharf, als ob er nicht durch Licht einer Wellenlänge, sondern eines Bandes verschiedener Wellenlängen erzeugt worden wäre. Es bleibt vorläufig unsicher, ob er eine reale Interferenz des amorphen Stärkespektrums ist, oder ob er vom Maximum des kontinuierlichen Röntgenlichtes erzeugt wird. Diese Frage wird weiter geprüft.

3. Amorphe Spektra bei alkoholentwässertem Kartoffelkleister.

Bei einer systematischen Versuchsreihe, die im Amsterdamer Laboratorium ausgeführt wurde, haben wir amorphe Röntgenspektra ähnlicher Art wie oben beschrieben gefunden. Kartoffelstärke wurde im Drehthermostaten bei verschiedenen Temperaturen verkleistert, die jedesmal um 1·0° C ansteigen, und zwar von 50·0° bis 70° C. Bei jeder Temperatur wurde ein Muster nach 1 ½, 3, 24 und 7 · 24 Stunden herausgenommen und mit der 20fachen Menge Alkohol (auf einmal zugefügt) gefällt. Bei diesen Versuchen waren die einzelnen Proben Kartoffelstärke in verschiedenen Graden gequollen.

Bei Mustern, welche auf 65° bis 70° C erhitzt worden waren, traten zuweilen amorphe Spektra auf[2]). Der Ring hatte den gleichen Durchmesser von 32·2 mm (bei 40·0 mm Abstand zwischen Präparat und Platte), was wiederum einem *d*-Wert von 4·0$_5$ Å entspricht.

4. Wodurch wird es bedingt, ob ein amorphes oder ein kristallines Spektrum auftritt?

Wahrscheinlich ist der Wassergehalt des Alkohol—Wasser-Gemisches, bei welchem die wirkliche Fällung anfängt bzw. bei welchem dieselbe stattfindet, entscheidend für den Zustand, in welchem die

---

[1]) Es ist aber die Form des Stärkemoleküls sicher ganz anders als die des Cellulosemoleküls. Siehe: Meyer, K. H., Hopff, H. und Mark, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1939. [2]) In vielen der Röntgennegative war noch ein schwacher 2-Ring des *V*-Spektrums sichtbar, in anderen war es nicht sichtbar.

Stärke ausfällt. 5% Kartoffelkleister besteht aus zu Blasen verquollenen Stärkekörnern. Zwischen diesen Blasen befindet sich nur wenig freies Wasser. Der Inhalt der Blasen ist eine verdünnte wässerige Stärkelösung (vielleicht zu einem dünnen Gel verdickt). Wenn nun die 20fache Menge Alkohol einem so strukturierten Gebilde unter Rühren zugefügt wird, so wird die Entwässerung langsamer geschehen als im Falle einer Stärkelösung. Wenn dann der Quellungsgrad der Blasen systematisch variiert wird, kann man einen Wassergehalt finden, bei dem die Stärke amorph (oder überwiegend amorph) ausfällt[1]).

Vielleicht tritt der amorphe Zustand auf, wenn das Alkohol—Wasser-Gemisch, aus dem die Stärke anfängt auszufallen, weniger Alkohol enthält als in den Fällen, wo sie kristallin ausfällt. Weiteres Studium wird uns genauer lehren, welches die Bedingungen sind, unter denen ein amorphes Spektrum auftritt. Vorläufig bleibt es überraschend, daß allmähliche, langsame Fällung zu einem amorphen, schnelle Fällung auf einmal zu einem Kristallspektrum führt; man hätte gerade das Umgekehrte erwartet (weil im Sinne von F. Haber und J. Böhm bei schneller Fällung die Häufungsgeschwindigkeit die Ordnungsgeschwindigkeit überwiegt).

5. Gelatinieren einer 5%igen Lösung von löslicher Stärke nach Lintner ohne Auftreten eines Kristallspektrums.

J. R. Katz und J. C. Derksen haben in den Jahren 1932 bis 1934 mitgeteilt[2]), daß eine Lösung, welche 1 g lufttrockener löslicher Stärke auf 1 g Wasser enthält, bei 80° C ein amorphes Spektrum aufweist, nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur dagegen am nächsten Tag ein von einem Wasserspektrum überlagertes Kristallspektrum besitzt. Bei 80° C ist es eine dünnflüssige Lösung mit nur wenig Opalescenz, bei Zimmertemperatur ist die Lösung gelatiniert und trübe. Die Kristallinterferenzen wurden ohne irgendwelche Entwässerung festgestellt. Das Gelatinieren tritt beim Abkühlen anscheinend schneller auf als die Kristallinterferenzen; aber genaue vergleichende Versuche wurden nicht ausgeführt.

[1]) Wenn noch eine minimale Menge kristalliner Substanz (mit *V*-Spektrum) neben der überwiegenden amorphen Substanz ausfällt, so sieht man den 2′-Ring des *V*-Spektrums eben noch als ein Schatten angedeutet. [2]) Katz, J. R. und Derksen, J. C., XIV. Abhandlung der Reihe, Z. physik. Chem. (A) **165** (1934) 228; siehe auch: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51** (1932) 523.

Als nun Herr Čanić eine 5%ige Lösung von löslicher Stärke nach Lintner untersuchte, stellte sich heraus, daß — bei allmählicher Alkoholentwässerung — auch die gelatinierte Lösung (kurz nach der Gelatinierung mit Alkohol gefällt) das vorher beschriebene amorphe Röntgenspektrum aufwies.

In diesem Falle ist es daher klar, daß die 5%ige Stärkelösung beim Gelatinieren nicht kristallisiert. Es war nichts von einem *B*-Spektrum nachweisbar. Es war nur ein amorphes Spektrum in der ausgefällten Stärke nachzuweisen.

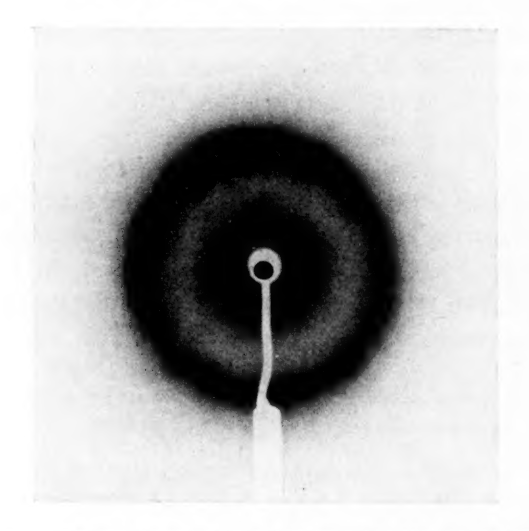


Fig. 4. Röntgenspektrum einer 5%igen Lintner-Stärke (aus Kartoffelstärke), 42 Tage nach dem Gelatinieren untersucht.

In hochkonzentrierten Lösungen von löslicher Stärke (50%) wurde vorher gefunden, daß die am nächsten Tage untersuchte Lösung eine Substanz mit kristallinem *B*-Spektrum enthält[1]). Bei verdünnteren 5%igen Lösungen ist das daher nicht der Fall. Sie können — bei geeigneter Führung der Alkoholfällung — mit amorphem Spektrum gefällt werden. Daher muß in ihnen die Stärke selbst amorph sein; denn man könnte nicht gut annehmen, daß aus teilweise kristallinen Stärkemicellen (mit *V*-Spektrum) durch Alkoholfällung amorphe Stärke entstehen würde.

[1]) Siehe XIV. Abhandlung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 129.

Dieses Röntgenergebnis geht parallel mit demjenigen beim Gelatinieren der Gelatine. In hochkonzentrierten Gelatinelösungen (1 Teil lufttrockene Gelatine mit 0·7 bis 1·0 T. flüssigem Wasser gemischt) ist die nicht gelatinierte Lösung (bei 50° C untersucht) amorph, die gelatinierte aber — am nächsten Tage untersucht — zeigt das Kristallspektrum der Gelatine. Aber ein Gelatine—Wasser-Gemisch, welches 25 bis 30% Gelatine enthält, ist zuerst amorph, kristallisiert eventuell erst später[1]).

Auf Grund dieser Versuche ist zu bemerken: In diesem Falle beruht Gelatinieren nicht auf Kristallisieren.

Es sei denn, daß das amorphe Spektrum von massenhaften Kristallkeimen der kristallisierten Stärke herrührt, die zu klein sind, um ein Kristallspektrum zu geben.

6. Hat retrogradierte Stärke schon vor der Alkoholfällung ein *B*-Spektrum?

Die obengenannte 5%ige Lösung von LINTNER-Stärke (aus Kartoffelstärke) wurde nach 14, 21, 28, 35 und 42tägigem Aufenthalt im Eisschrank von Herrn ČANIĆ gefällt. Sie lieferte noch immer amorphe Spektra.

Nach allen früheren Erfahrungen über das Retrogradieren von löslicher Stärke (aus Kartoffelstärke) sollte eine 5%ige Lösung nach so langen Zeitspannen, nach der üblichen Alkoholfällung, ein reines *B*-Spektrum aufweisen. So war es für uns eine große Überraschung, daß bei Anwendung der neuen Fällungsmethode jetzt doch kein *B*-Spektrum gefunden wurde.

Bei den vorher angewandten 0·4 bis 1%igen Lösungen von Stärkepräparaten haben wir einige Male gefunden, daß gealterte Lösungen (einige Wochen alt) von Herrn KLEMEN, nach der standardisierten Methode gefällt, das Röntgenspektrum einer teilweise retrogradierten Stärke geben; während ähnliche Lösungen von Herrn ČANIĆ, nach der neuen Methode gefällt, ein amorphes Spektrum aufwiesen.

Die Bedeutung dieser Versuche wird jetzt von uns systematisch weiter erforscht. In Konzentrationen von 0·4 bis 1% waren bis jetzt keine röntgenographischen Versuche mit Stärkelösungen ausgeführt worden. Solche Lösungen könnten leicht unterhalb der röntgenographischen Minimumkonzentration des Retrogradierens liegen[2]) und

[1]) GERGROSS, O., HERRMANN, K. und LINDEMANN, R., Kolloid-Z. **60** (1932) 276. DERKSEN, J. C., Diss. Amsterdam 1935. [2]) XXVII. Abhandlung dieser Reihe: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 423.

sich anders benehmen als die 5- bis 10%igen, die bisher zumeist für röntgenographische Retrogradierungsversuche gebraucht worden waren. Aber es könnte auch bei solchen verdünnten Lösungen die Substanz mit *B*-Spektrum erst durch die Alkoholentwässerung entstehen.

Wir werden dann auch die Möglichkeit prüfen, ob etwa in verdünnten Lösungen die retrogradierte Stärke zuerst in amorpher Form ausfällt, um erst sekundär in ein *B*-Spektrum überzugehen. Die oben in diesem Abschnitt erwähnten Versuche stellen diese schon in der XXVII. Abhandlung dieser Reihe aufgeworfene Frage von neuem[1]). Aber auch anderweit wirft die Möglichkeit eines amorphen Röntgenspektrums der Stärke ein neues Licht auf die Diskussion mancher Probleme, welche in früheren Abhandlungen dieser Reihe behandelt worden sind.

Es mag schon jetzt bemerkt werden, daß der amorphe Ring der Stärke in Lage, Grenzen und Charakter weitgehend mit der diffusen Schwärzung übereinstimmt, welche mit den Grenzen 4′ und 6′ im gewöhnlichen *V*-Spektrum auftritt. Deswegen lassen sich manche Erscheinungen jetzt anders deuten, als in früheren Abhandlungen dieser Reihe geschehen ist[2]).

Spätere Abhandlungen dieser Reihe werden die Ergebnisse dieser Experimente und Diskussionen bringen.

---

[1]) Der dort gegebenen Erklärung entsprechend könnte man annehmen, daß die zuerst abgeschiedenen amorphen Tröpfchen (einer sehr konzentrierten Stärkelösung) in verdünnten Lösungen viel wasserreicher sind und daß sich deswegen die Substanz mit *B*-Spektrum schwieriger bildet. [2]) Für eine vorläufige Diskussion des Einflusses dieses Faktors für die Auffassung des *V*-Spektrums, des amorphen Anteils der Stärke im Kleister und in dem Stärkeanteil des frischen Brotes, sowie des Mechanismus des Altbackenwerdens des Brotes, siehe: Katz, J. R., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 785.

Über den Wirkungsquerschnitt nichtkugeliger Teilchen.

Von

F. Eirich und **R. Simha.**

(Aus dem 1. Chemischen Laboratorium und dem Institut für Theoretische Physik der Universität Wien.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 9. 37.)

Es wird die freie Weglänge, bzw. der Stoßquerschnitt eines aus starren Ellipsoiden bestehenden Gases abgeleitet. Dabei ergibt sich an Stelle des geometrischen Querschnittes eine komplizierte Abhängigkeit der Stoßquerschnitte von den Lineardimensionen. Diese Funktion geht jedoch für sehr gestreckte Ellipsoide in eine lineare Beziehung zwischen dem Achsenverhältnis und dem Quotienten $D^2/4\,\bar{a}\,b_0$, welcher ein Maß für die Vergrößerung darstellt, über, für abgeplattete Ellipsoide dagegen in eine Konstante. Der für D^2 gefundene Ausdruck wird an der inneren Reibung der Paraffine geprüft. Während sich in einer Reihe von Fällen gute Übereinstimmung ergibt, deuten andere Abweichungen auf eine Veränderung des Kraftfeldes sowie der Gestalt der Partikel.

1. Die Viscosität von Lösungen ist eine so komplexe Erscheinung, daß bisher trotz des allgemeinen großen Interesses ihre Natur nur für bestimmte Grenzfälle im Bereiche der Anwendbarkeit der Hydrodynamik aufgeklärt werden konnte. Doch selbst hier standen bis auf wenige Ausnahmen Theorie und Experiment einander recht unvermittelt gegenüber. In einer Reihe von Arbeiten wurde deshalb von E. Guth, den Verfassern und Mitarbeitern gemeinsam der Versuch unternommen, die Theorie weiter auszubauen und gleichzeitig durch entsprechende Modellversuche zu prüfen und zu ergänzen[1]). Die wesentlichen Ergebnisse der bisher erschienenen oder im Erscheinen begriffenen Arbeiten sind in theoretischer Hinsicht die Erweiterung der Gültigkeit der Einsteinschen Gleichung und der Jefferyschen Rechnung für starre Ellipsoide auf die Poiseuillesche Strömung, die Diskussion der Brownschen Bewegung, ferner die Berechnung der hydrodynamischen Wechselwirkung von Kugeln und Ellipsoiden; experimentell wurde die erweiterte Einsteinsche Glei-

---

[1]) Kolloid-Z. **74** (1936) 147, 266, 276; **75** (1936) 15, 20; **76** (1936) 17; **80** (1937) 7. Gold, O., Diss., Wien 1936. Siehe ferner den Bericht: Mh. Chem. **71** (1937) 67.

chung exakt geprüft und gegen Trägheitskräfte und Wandeinfluß abgegrenzt. Ferner wurde die Viscositätserhöhung durch starre Stäbchen ohne BROWNsche Bewegung sowie ihre Konzentrationsfunktion durch Modellversuche bestimmt. Dabei ergab sich die Möglichkeit, ähnlich wie bei der Translation und Rotation, die Wirkung der Stäbchen auf die innere Reibung durch Kugeln mit stark vergrößertem Volumen zu beschreiben, deren Radien, die Effektivradien, zwischen die von R. GANS[1]) und OBERBECK[2]) berechneten Radien der Ersatzkugeln für Rotation und Translation von Stäben fielen.

Die Größe dieser Effektivradien sehr gestreckter Stäbchen bringt es nun allgemein mit sich, daß eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten wegen zu starker Wechselwirkung bereits in solchen Lösungen versagen, welche gewichtsmäßig oder im Hinblick auf z. B. thermodynamische Eigenschaften noch sehr verdünnt sind. Die Größe der Effektivradien (Stoßquerschnitte) erhöht einmal die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße der suspendierten Teilchen. Das Verhalten solcher Systeme bezüglich Viscosität, Diffusion, Stabilität u. a. wird aber auch von den geometrischen Möglichkeiten der gegenseitigen Annäherung, das ist von der Beeinflussung des sterischen Faktors für die Assoziation durch die Teilchengestalt abhängen. Doch sollen im Sinne unserer Untersuchungen nur verdünnte Systeme betrachtet werden. Hier kann auch eine reine Geometrie der Moleküle am ehesten vertreten werden. Daher ergibt sich als erster Schritt am zweckmäßigsten die Behandlung eines verdünnten Gases. In der vorliegenden Arbeit versuchen wir einen Ausdruck für den „Stoßquerschnitt" starrer Rotationsellipsoide zu geben[3]). Das Ergebnis wird dann mit Moleküldaten verglichen, welche dem vorhandenen Material über die Viscosität verdünnter Gase, speziell der homologen Reihe der Paraffine entnommen sind.

2. Bei der Herleitung von Formeln für Größen, in welche Dimensionen und Gestalt der Moleküle eingehen, wie z. B. die freie Weglänge, wird gewöhnlich eine Superposition von anziehenden und abstoßenden Zentralkräften angenommen, speziell das Modell einer starren Kugel mit Anziehung. Für diese lassen sich streng gültige Ausdrücke für die freie Weglänge und damit zusammenhängende Transport-

[1]) GANS, R., Ann. Physik **86** (1928) 628. [2]) OBERBECK, Crelles J. **81** (1876) 62. [3]) Entsprechende Ansätze zur Berechnung des VAN DER WAALSschen „b" für Ellipsoide finden sich nach allgemeinen Methoden BOLTZMANNS (Gastheorie II, § 61) bei W. H. KEESOM (Proc. Acad. Amsterdam **14** (1912) 240).

phänomene angeben[1]). Die Resultate wurden bisher auch verwendet, um auf die Verhältnisse bei nichtkugelförmigen Molekülen zu schließen, indem an Stelle des kreisförmigen Querschnittes mittlere Projektionen, z. B. in die Formel für die innere Reibung eingesetzt wurden[2]). Dies kann in zweifacher Hinsicht nicht zutreffend sein. Es gilt wohl ganz allgemein $\eta \sim \varrho \bar{c} l$ (ϱ Dichte, $\bar{c}$ mittlere Geschwindigkeit, l mittlere freie Weglänge). Doch wird der Proportionalitätsfaktor von der Molekülgestalt abhängen. Nehmen wir z. B. starre Rotationsellipsoide an, so wird er Funktion des Achsenverhältnisses. Seine Größe würde erst durch eine korrekte Behandlung des Problems für nicht kugelsymmetrische Kräfte mit Hilfe der Boltzmannschen Fundamentalgleichung analog den Rechnungen Enskogs und Chapmans geliefert werden. Außerdem aber wird in l nicht der geometrische Querschnitt eingehen, sondern ein komplizierterer „Wirkungsquerschnitt", der aus dem mittleren Abstand, auf den zwei Partikel sich einander zu nähern vermögen, hervorgeht.

Im folgenden betrachten wir ein Gas, in welchem die mittlere freie Weglänge groß gegen die Dimensionen der Moleküle sein soll. Demgemäß können Zusammenstöße von mehr als zwei Molekülen vernachlässigt werden. Die längliche Gestalt der Teilchen approximieren wir durch gestreckte Rotationsellipsoide mit der großen Halbachse a_0 und der kleinen b_0.

Bei der Herleitung der mittleren freien Weglänge können wir im wesentlichen Clausius[3]) folgen. Es werden alle Moleküle zunächst als ruhend angenommen bis auf eines, im folgenden Projektil genannt, welches sich mit der aus der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung folgenden mittleren Geschwindigkeit bewegen möge. Kennt man nun den Abstand, auf welchen zwei Moleküle sich zu nähern vermögen, so kann man das Projektil zu einem Punkt zusammenschrumpfen lassen, während die Wirkungssphären der ruhenden Molekeln sich entsprechend vergrößern. Sodann kommt es auf

[1]) Clausius, R., Pogg. Ann. **105** (1858) 239. D. Enskog. phys. Z. **12** (1911) 56, 533. Diss. Upsala 1917. Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **16** (1921) Nr. 16. Chapman, S., Philos. Trans. Roy. Soc. London **211** (1912) 433; **216** (1916) 279; **217** 115.
[2]) Rankine, A. O., Proc. Roy. Soc. London (A) **98**, 360; **99** (1921) 331. Nature **108** (1921) 590. Melaven, R. M. und Mack, E., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 888; Mack, E., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2468. Titani, T., Bull. chem. Soc. Japan **5** (1930) 98. Trautz, M., Ann. Physik **15** (1932) 198; **18** (1933) 751, 865.
[3]) Clausius, loc. cit.

die Berechnung der Wahrscheinlichkeit $\omega(dx)$ dafür an, daß das Projektil eine monomolekulare Schicht bestimmter Basisfläche, z. B. der Flächeneinheit, und der Dicke dx ohne Zusammenstoß durchdringt. Diese hängt vom Bruchteil der Basisfläche ab, welcher durch die ruhenden Partikeln versperrt ist. Bei kugeligen Wirkungssphären des Durchmessers σ ergibt sich unmittelbar $\omega(dx) = 1 - N\pi\sigma^2 dx$, wenn N die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit bedeutet. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß keine Überschneidungen der einzelnen Wirkungssphären vorkommen, wie es unserer Annahme eines verdünnten Gases entspricht. Daraus erhält man in bekannter Weise für die mittlere freie Weglänge $l = 1/N\pi\sigma^2$. Betrachtet man schließlich ein Gas mit MAXWELLscher Geschwindigkeitsverteilung, so ergibt sich:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,N\pi\sigma^2}. \qquad (1)$$

In unserem Falle muß man die Querschnittsprojektionen des gestoßenen sowie auch des stoßenden Moleküls auf die Basisfläche (im folgenden Kontrollfläche genannt) bestimmen. Sodann suchen wir das mittlere Abstandsquadrat der Mittelpunkte zweier Ellipsen, welche sich unter allen möglichen Orientierungen in der Kontrollfläche berühren können. Mittelt man schließlich diesen Ausdruck noch über alle möglichen, natürlich als gleichberechtigt anzunehmenden Lagen der Partikeln zur Kontrollfläche, so erhält man den Ausdruck, der an Stelle von σ^2 in (1) einzusetzen ist.

Der vorstehend skizzierte Gedankengang soll nun im einzelnen verfolgt werden. Es sei ϑ_1 der Winkel der großen Halbachse eines ruhenden Moleküls mit der Normalen auf die Kontrollfläche, ϑ_2 der entsprechende Winkel des Projektils. Dann ergibt sich als Projektion der stoßenden Partikel eine Ellipse mit der kleinen Halbachse b_0 und der großen Halbachse

$$a_1 = \sqrt{a_0^2 \sin^2\vartheta_1 + b_0^2 \cos^2\vartheta_1}$$

und analog für das Projektil b_0 und (2)

$$a_2 = \sqrt{a_0^2 \sin^2\vartheta_2 + b_0 \cos^2\vartheta_2}.$$

Nun haben wir alle möglichen Berührungslagen und das zugehörige mittlere Abstandsquadrat zu berechnen. Dasselbe wird zwischen den Extremwerten $4\,b_0^2$ und $(a_1 + a_2)^2$ liegen. Die zweifach unendliche Gesamtheit der möglichen Berührungslagen wird am besten charakterisiert durch das Ringgebiet G (siehe Fig. 1), in das die Mittelpunkte der a_2-Ellipsen zu liegen kommen. Man erhält dasselbe,

indem man in den Peripheriepunkten der a_1-Ellipse Normalen errichtet und auf diesen die Strecken b_0 bzw. a_2 aufträgt. Wir gelangen so zu den Kurven C_b und C_a, welche das für die Projektion des Mittelpunktes des stoßenden Moleküls im Berührungsfalle erlaubte Gebiet begrenzen. Jeder Punkt im Innern von G hat bei Annahme isotroper Richtungsverteilung das Gewicht 2, da er zwei Berührungsmöglichkeiten entspricht. Dazu kommt noch das eindimensionale Gebiet der Punkte vom Gewicht 1 auf den Randkurven. Dieses ist aber gegenüber dem zweidimensionalen Bereich zu vernachlässigen. Man kann daher, wenigstens für den Fall von Ellipsoiden mit endlicher Dicke b_0, konstantes Gewicht in G annehmen. Auf den Fall eines Stabes kommen wir später noch zurück.

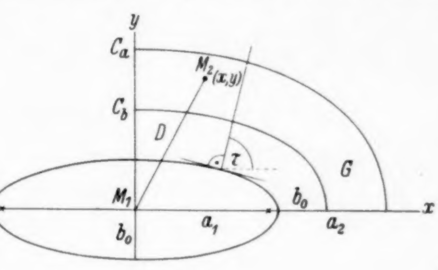


Fig. 1.

Das mittlere Abstandsquadrat ergibt sich nun einfach zu

$$\overline{D^{2}}^{(K)} = \frac{\iint\limits_G (x^2 + y^2)\, dx\, dy}{\iint\limits_G dx\, dy}. \tag{3}$$

Hierbei soll der Index K andeuten, daß über alle Lagen in der Kontrollfläche gemittelt wird. Wir gehen nun an die Berechnung der Integrale. Die Gleichung der Kurve C_a (siehe Fig. 1) wird leicht erhalten zu

$$\xi = a_2 \cos\tau + a_1 \cos t; \quad \eta = a_2 \sin\tau + b_0 \sin t,$$

wobei t den bekannten Winkel in der Parameterdarstellung der Ellipsengleichung bedeutet. Berücksichtigt man die Beziehung

$$\operatorname{tg}\tau = \frac{a_1}{b_0} \operatorname{tg} t$$

und setzt: $\quad a_1^2 \sin^2 t + b_0^2 \cos^2 t = z^2; \quad \frac{a_1^2 - b_0^2}{a_1^2} = \varepsilon^2,$

so folgt schließlich als Gleichung der Kurve

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{a_1^2 - z^2} \left(1 + \frac{a_2}{a_1} b_0 \frac{1}{z}\right) \\ \eta &= \frac{1}{a_1 \varepsilon} \sqrt{z^2 - b_0^2} \left(b_0 + a_1 a_2 \frac{1}{z}\right) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

und eine analoge Gleichung für C_b, wenn b_0 an Stelle von a_2 gesetzt wird.

Das Integral im Zähler von (3) kann nach dem GAUSSschen Integralsatz in ein solches über die Begrenzungen C_a und C_b umgewandelt werden[1]):

$$\iint_G (y^2 + x^2)\,dx\,dy = \int_{C_a} (y^2 x\,dy - x^2 y\,dx) - \int_{C_b} (y^2 x\,dy - x^2 y\,dx).$$

Aus (4) erhält man nach längerer Rechnung:

$$\int_{C_a} (y^2 x\,dy - x^2 y\,dx) = \int_{C_a} \left(y^2 x \frac{dy}{dz} - x^2 y \frac{dx}{dz}\right) dz$$

$$= \frac{4}{a_1 \varepsilon^4} \int_{b_0}^{a_1} dz \frac{\sqrt{(z^2 - b_0^2)(a_1^2 - z^2)}}{z^2} \left\{ b_0 \left(1 + \frac{b_0^2}{a_1^2}\right) z^3 + a_2 \left(\frac{4 b_0^2}{a_1} + \frac{b_0^4}{a_1^3} + a_1\right) z^2 \right.$$

$$+ 3 a_2^2 b_0 \left(1 + \frac{b_0^2}{a_1^2}\right) z + a_2 b_0^2 \left(\frac{b_0^2}{a_1} + 2 \frac{a_2^2}{a_1} + a_1\right) + a_2^2 b_0 \left(4 b_0^2 + \frac{b_0^4}{a_1^2} + a_1^2\right) \frac{1}{z}$$

$$\left. + 3 a_2^3 b_0^2 \left(\frac{b_0^2}{a_1} + a_1\right) \frac{1}{z^2} + 2 a_2^4 b_0^3 \frac{1}{z^3} \right\} = \frac{4}{a_1 \varepsilon^4} \left\{ b_0 \left(1 + \frac{b_0^2}{a_1^2}\right) J_1 \right.$$

$$+ a_2 \left(\frac{4 b_0^2}{a_1} + \frac{b_0^4}{a_1^3} + a_1\right) J_1 + 3 a_2^2 b_0 \left(1 + \frac{b_0^2}{a_1^2}\right) J_{\mathrm{II}} + a_2 b_0^2 \left(\frac{b_0^2}{a_1} + 2 \frac{a_2^2}{a_1} + a_1\right) J_2$$

$$\left. + a_2^2 b_0 \left(4 b_0^2 + \frac{b_0^4}{a_1^2} + a_1^2\right) J_{\mathrm{III}} + 3 a_2^3 b_0^2 \left(\frac{b_0^2}{a_1} + a_1\right) J_3 + 2 a_2^4 b_0^3 J_{\mathrm{IV}} \right\}.$$

Hierbei bedeuten:

$$J_{\mathrm{I}} = \frac{\pi}{16} (a_1^2 - b_0^2)^2; \qquad J_{\mathrm{II}} = \frac{\pi}{4} (a_1 - b_0)^2;$$

$$J_{\mathrm{III}} = \frac{\pi}{4 a_1 b_0} (a_1 - b_0)^2; \qquad J_{\mathrm{IV}} = \frac{\pi}{16} \frac{(a_1^2 - b_0^2)^2}{a_1^3 b_0^3};$$

$$J_1 = \frac{a_1^3}{3} \left\{ (2 - \varepsilon^2) E\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right) - 2 (1 - \varepsilon^2) F\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right) \right\};$$

$$J_2 = a_1 \left\{ (2 - \varepsilon^2) F\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right) - 2 E\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right) \right\};$$

$$J_3 = \frac{1}{3 a_1 (1 - \varepsilon^2)} \left\{ (2 - \varepsilon^2) E\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right) - 2 (1 - \varepsilon^2) F\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right) \right\};$$

ferner $E\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right)$ und $F\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right)$ die elliptischen Normalintegrale erster und zweiter Gattung:

$$E\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 \varphi}\, d\varphi; \quad F\left(\varepsilon, \frac{\pi}{2}\right) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \sin^2 \varphi}}.$$

---

[1]) Setzt man in

$$\iint_B \left(\frac{\partial g}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial y}\right) dx\,dy = \int_C (f\,dx + g\,dy); \; f = -x^2 y, \; g = +y^2 x,$$

so folgt unmittelbar der im Text stehende Ausdruck.

Ein entsprechender Ausdruck wird bei der Integration über C_b erhalten.

Die von der Kurve C_a umschlossene Fläche ergibt sich durch Berechnung des Integrals:

$$\int_{C_a} y \frac{dx}{dz} dz = \frac{4}{a_1 \varepsilon^2} \int_{b_0}^{a_1} dz \sqrt{\frac{z^2 - b_0^2}{a_1^2 - z^2}} \left(b_0 z + a_1 a_2 + a_1 a_2 b_0^2 \frac{1}{z^2} + a_1^2 a_2^2 b_0 \frac{1}{z^3} \right)$$

$$= 4\, a_1 \left\{ \frac{\pi}{4} \left(b_0 + \frac{a_2^2}{a_1} \right) + a_2 E \left(\varepsilon, \frac{\pi}{2} \right) \right\}.$$

Ebenso folgt das von der Kurve C_b begrenzte Gebiet. Durch Subtraktion der zwei Ausdrücke erhält man den Nenner in (3).

Damit ist der ebene Teil des Problems für das Ellipsoid erledigt. Wie oben schon angedeutet, dürfen wir die vorstehend hergeleiteten Ausdrücke nicht auf den Fall eines Stabes $b_0 = 0$ spezialisieren. Es geht dabei das Gebiet G in einen rechteckigen Bereich mit anschließender Kreisfläche über (siehe Fig. 2), den man

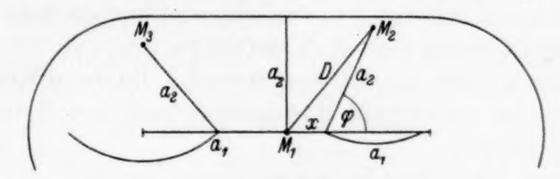


Fig. 2.

auch aus den Ausdrücken für das Ellipsoid erhält. Dagegen ist das Gewicht im Innern nicht konstant, sondern springt von 2 auf 1, wie man unmittelbar aus der Figur erkennt. Während aber im Fall der Ellipsen die direkte Berechnung des Zentralabstandes als Funktion der Berührungslage und nachherige Mittelung zu sehr umständlichen Rechnungen führt, kommen wir im Falle des Stabes auf diese Weise direkt zum Ziel. Aus Fig. 2 ergibt sich:

$$\overline{D^{2\,(K)}_{(\mathrm{Stab})}} = \frac{1}{a_1 \pi} \int_0^{\pi} \int_0^{a_1} (a_2^2 + x^2 + 2\, a_2 x \cos \varphi)\, d\varphi\, dx = a_2^2 + \frac{a_1^2}{3}. \tag{3a}$$

Nun müssen wir noch alle möglichen Orientierungen der Moleküle zur Kontrollebene berücksichtigen, d. h. über alle ϑ_1- und ϑ_2-Lagen mitteln. Wir beginnen der Übersicht halber mit dem einfachen Falle des Stabes. Nach (2) und (3a) gilt:

$$\overline{\overline{D^2_{(\mathrm{Stab})}}} = \int_0^{\pi/2} a_0^2 \sin^2 \vartheta_2 \sin \vartheta_2\, d\vartheta_2 + \tfrac{1}{3} \int_0^{\pi/2} a_0^2 \sin^2 \vartheta_1 \sin \vartheta_1\, d\vartheta_1 = \tfrac{8}{9}\, a_0^2. \tag{5}$$

Hätten wir zuerst räumlich gemittelt, d. h.

$$\overline{a_2^2} = \overline{a_1^2} = \int_0^{\pi/2} a_0^2 \sin^3 \vartheta \, d\vartheta = \tfrac{2}{3} a_0^2$$

gesetzt und dann die Rechnung in der Kontrollfläche für diese mittleren Projektionen durchgeführt, so wären wir zu demselben Resultat gelangt. Denn in $\overline{D^{2\,(K)}_{(\mathrm{Stab})}}$ gehen a_2^2 und a_1^2 linear ein. Es ist klar, daß im Falle endlicher Dicke eine Vertauschung der Reihenfolge der Mittelungen nicht mehr korrekt ist. Ein Blick auf die diesbezüglichen Formeln, in welche (2) einzusetzen wäre, zeigt jedoch die Langwierigkeit der exakten Rechnung. Deswegen wollen wir auch hier zunächst die mittleren Projektionen der Quadrate der Halbachsen aller Molekeln $\overline{a_2^2} = \overline{a_1^2}$ bestimmen und mit diesen Werten sodann in die Integralformeln eingehen. Das Resultat wird eine um so bessere Näherung darstellen, je mehr sich das Ellipsoid der Stäbchengestalt nähert. Diese erreichen wir bezüglich $\overline{D^2}$ im Versuchsmaterial, auf welches wir uns hier beschränken müssen, schon bei Achsenverhältnissen über 3. Andererseits verschwindet der Fehler auch bei Annäherung an die Kugelgestalt. Daher wollen wir annehmen, daß der vorliegende Mittelungsvorgang das Resultat nicht wesentlich verfälscht.

Wir bilden also unter Berücksichtigung von (2)

$$\overline{a_1^2} = \overline{a_2^2} = a^2 = \int_0^{\pi/2} (a_0^2 \sin^2 \vartheta + b_0^2 \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta = \tfrac{1}{3}(2 a_0^2 + b_0^2). \qquad (2\,\mathrm{a})$$

Setzt man dies in die Integrale (3) ein, so erhält man nach einiger Umformung:

$$\overline{\overline{D^2}} = a \frac{\frac{\pi}{8} \frac{a + b_0}{a} [2(a + b_0)^2 + (a - b_0)^2] + \frac{1}{3} E [4(a - b_0)^2 + 11\, a b_0] + \frac{1}{3} F b_0^2}{\pi (a + b_0)/4 + a E}. \qquad (6)$$

$\overline{\overline{D^2}}\pi$ gibt sodann die mittlere Fläche an, die ein Molekül für den Durchgang eines zweiten durch die Kontrollfläche versperrt. Betrachtet man dagegen die mittlere Projektion eines einzelnen Moleküls auf die Kontrollfläche, so folgt dafür $\bar{a} b_0 \pi$, wobei

$$\bar{a} = \int_0^{\pi/2} \sqrt{a_0^2 \sin^2 \vartheta + b_0^2 \cos^2 \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta$$

$$= \frac{a_0^2}{2\sqrt{a_0^2 - b_0^2}} \left\{ \frac{b_0}{a_0^2} \sqrt{a_0^2 - b_0^2} + \arcsin \frac{\sqrt{a_0^2 - b_0^2}}{a_0} \right\}.$$

Hier mußte in folgerichtiger Weise der lineare Mittelwert $\bar{a}$ gebildet werden.

Die vorliegenden, für längliche Ellipsoide gefundenen Resultate lassen sich unschwer auf abgeplattete Ellipsoide übertragen. Die Projektion eines solchen auf die Kontrollfläche ist eine Ellipse mit der großen Halbachse a_0, welche ungeändert bleibt, und der kleinen $\sqrt{a_0^2 \sin^2 \vartheta + b_0^2 \cos^2 \vartheta}$, wenn a_0 und b_0 wiederum große und kleine Halbachsen des Moleküls bedeuten. Früher dagegen blieb die kleine Achse konstant und der Wurzelausdruck bedeutete die große Halbachse der Ellipse. Macht man auch hier dieselbe Vereinfachung wie früher, zuerst eine mittlere Projektion zu bestimmen und dann in der Kontrollfläche das Abstandsproblem zu lösen, so erhält man für $\overline{\overline{D^2}}$ eine Formel vom selben Typus wie (6). Doch ist jetzt die Bedeutung der Buchstaben a und b_0 eine andere als früher. Für a ist zu setzen a_0, während das frühere b_0 nun übergeht in $\sqrt{\frac{1}{3}(2\,a_0^2 + b_0^2)}$. Letzteres folgt aus der Mittelung[1]) des Ausdruckes $a_0^2 \sin^2 \vartheta + b_0^2 \cos^2 \vartheta$ über alle ϑ-Lagen genau wie früher.

Lassen wir auch hier b_0 gegen 0 gehen, so erhalten wir den Grenzfall einer unendlich dünnen Kreisscheibe mit dem Radius a_0. Die mittlere Projektion einer solchen auf die Kontrollfläche gibt eine Ellipse mit der großen Halbachse a_0 und der kleinen $a_0\sqrt{\frac{2}{3}}$. Während, wie früher besprochen, in der Formel für $\overline{\overline{D^2}}$ im Falle eines länglichen Moleküls nicht $b_0 = 0$ gesetzt werden darf, da an dieser Stelle das Gewicht eine Unstetigkeit zeigt, ist im Falle eines abgeplatteten Ellipsoides der Grenzübergang erlaubt. Trägt man hier das Verhältnis Stoßquerschnitt zu geometrischem Querschnitt als Funktion des Achsenverhältnisses auf, so wird die Kurve im Endlichen eine Asymptote haben, da der geometrische Querschnitt endlich bleibt.

Die vorliegende Methode läßt sich ohne weiteres auf ungleich große Partikeln, d. h. Gasmischungen, übertragen. Da aber für genügend exzentrische Moleküle noch kein experimentelles Material vorliegt, wurde davon abgesehen, explizite Formeln anzugeben.

3. Der rechnerischen Behandlung des Problems wurde auch, teils zur Prüfung der Resultate, teils um die Anschauung zu unterstützen, eine graphische Betrachtung an die Seite gestellt. Wäh-

[1]) Obwohl es hier, im Gegensatz zum Falle eines länglichen Ellipsoides, wie sich weiter unten zeigen wird, keinen Grenzfall gibt, in welchem die Reihenfolge der Mittelungen exakt vertauschbar ist, wurde dennoch ein quadratischer Mittelwert gebildet. Dies scheint uns konsequenter zu sein, da es sich um die Bestimmung eines mittleren Abstandsquadrates handelt.

rend MACK[1]) die mittlere Projektion eines einzelnen Moleküls (entspricht unserem $\bar{a} b_0 \pi$) durch seine Modelle bestimmte, wäre das sinngemäße Vorgehen für unser Problem die modellmäßige Bestimmung des mittleren Abstandes zweier Molekülmittelpunkte in der Projektion gewesen. Wir haben analog der Rechnung jedoch die Vereinfachung eingeführt, daß die bereits über alle Lagen gemittelten Projektionen der gestoßenen sowie der stoßenden Ellipsen zur Berührung gebracht wurden. Die Darstellung beschränkte sich also auf Abbildung des Vorganges, daß in einer Ebene zwei gleich große Ellipsen sich an allen Punkten ihres Umfanges in allen Lagen berühren. Dabei ergibt sich wie in Fig. 1 ein Ringgebiet G. Hält man weiter einen Punkt der ruhenden Ellipse fest und läßt daran die bewegliche unter allen

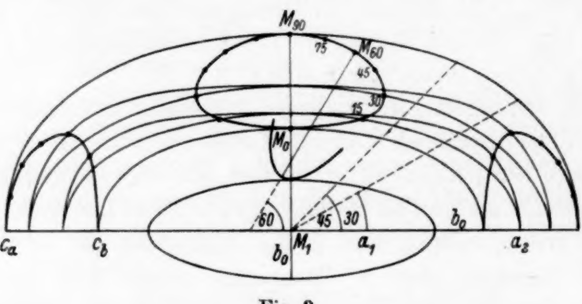


Fig. 3.

Lagen berühren, so ergibt sich eine geschlossene, gegen den Berührungspunkt abgeplattete Kurve für die geometrischen Orte aller Mittelpunkte (Fig. 3). Diese Kurve tritt kongruent bei der Berührung an jedem beliebigen Punkt der ruhenden Ellipse und überhaupt an beliebigen Punkten jeder stetigen Linie auf, ist also für die stoßende Ellipse charakteristisch.

Zum Zwecke der graphischen Mittelung wurde zuerst für einen bestimmten Berührungspunkt eine diskrete Anzahl Fälle, und zwar auf Grund der Annahme einer völlig isotropen Verteilung aller Berührungswinkel[2]) die Lagen von 0° bis 90° mit je 15° Unterschied, ausgewählt. Verbindet man die zu den einzelnen Lagen gehörenden Mittelpunkte für die verschiedenen Berührungspunkte untereinander, so ergeben sich die geometrischen Orte der Mittelpunkte aller jener Ellipsen, welche die ruhende in einer der sieben ausgewählten Lagen

---

[1]) MACK, loc. cit.; MELAVEN und MACK, loc. cit. [2]) Welche die großen Achsen miteinander einschließen.

berühren. Auf diese Weise ergeben sich 12 Kurven, Fig. 3 zeigt nur 6, die zur Abstandsmittelung benutzt wurden. Die Lagen 0° und 90° (C_a und C_b), welche nur je einmal vorkommen, müssen doppelt gezählt werden, da sie ja nur als Repräsentanten für unendlich viele, benachbarte, zweigewichtige Lagen stehen.

Die Bildung des mittleren Abstandquadrates kann so erfolgen, daß man entweder Ellipsennormale oder vom Mittelpunkt wieder unter den diskreten Winkeln ausgehende Leitstrahlen mit den Lagenkurven zum Schnitt bringt und die 14 erhaltenen Abstände arithmetisch mittelt, oder die sich durch die Verbindung der Schnittpunkte ergebende Fläche graphisch integriert. Die so erhaltenen Werte

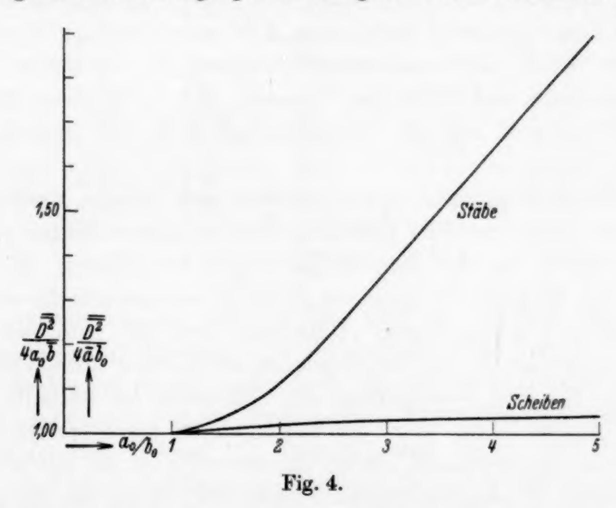


Fig. 4.

stimmen trotz der geringen Zahl an gemittelten Fällen mit den berechneten auf 3 bis 5% überein. Die Bedeutung dieser Übereinstimmung liegt aber nicht nur in der Prüfung der vorliegenden Rechnung, sondern vor allem darin, daß die Verläßlichkeit des graphischen Verfahrens zur Abschätzung der Stoßquerschnitte für Fälle erwiesen ist, bei denen man die Molekülform analytisch schwer fassen kann.

4. Als wesentliches Resultat ergibt sich, wie zu erwarten, $\overline{\overline{D^2}} \geqq 4\,\bar{a}\,b_0$, bzw. $\overline{\overline{D^2}} \geqq 4\,a_0 \bar{b}$. $\overline{\overline{D^2}}$ selbst ist eine Funktion von a_0 und b_0, während die Quotienten $\overline{\overline{D^2}}/4\,\bar{a}\,b_0$ und $\overline{\overline{D^2}}/4\,a_0\,\bar{b}$ bloß vom Achsenverhältnis a_0/b_0 abhängen. Der Gang dieser Größen, welche die Abweichung des Stoßquerschnittes von der mittleren Projektion messen, wird in Fig. 4

dargestellt[1]). Besonders bemerkenswert ist, daß die Kurve für Stäbchen schon von verhältnismäßig kleinen Achsenverhältnissen an praktisch linear verläuft, diejenige für Scheiben dagegen einem endlichen Grenzwert zustrebt. Das ermöglicht im ersten Fall für lange Stäbe eine einfache Abschätzung von $\overline{\overline{D^2}}/4\,\bar{a}\,b_0$ aus dem Achsenverhältnis durch Multiplikation desselben mit dem Faktor 0·292, der Richtungstangente des geraden Astes unserer Kurve. Berechnet man den Quotienten für den Limes $a_0 \rightarrow \infty$, so erhält man $\frac{8}{9\pi}\frac{a_0}{b_0} = 0{\cdot}283\,\frac{a_0}{b_0}$. Der Unterschied zwischen beiden Werten rührt von der bereits besprochenen Unstetigkeit beim Grenzübergang her. Für Scheiben liegt der Endwert des Quotienten bei 1·056. Läßt man anders a_0 konstant und b_0 gegen 0 abnehmen, d. h. eine Kugel zu einem Stäbchen oder Scheibchen zusammenschrumpfen, so verringert sich der Stoßquerschnitt nicht wie das Volumen auf 0, sondern für Stäbe bloß auf $^2/_9$ und für die Scheiben auf 0·83 des ursprünglichen Wertes.

5. Die Bedingungen, unter welchen sich unsere Resultate am besten auf experimentelle Daten anwenden lassen, finden sich, wie schon erwähnt, bei der inneren Reibung[2]) von Gasen. Wir haben für den Vergleich die Viscositäten der Kohlenwasserstoffe, vor allem der Paraffine herangezogen. Dieselben sind bis zum Nonan gemessen, wobei die Werte verschiedener Beobachter annähernd übereinstimmen[3]). Die Verwendung der Paraffine ist deshalb vorteilhaft, da ihr einfacher Bau die notwendigen stereometrischen Berechnungen aus atomaren Daten erleichtert und ihr apolarer Charakter starke Wechselwirkungen ausschließt. Während die Kernabstände $C-C$ und $C-H$ recht genau bekannt sind, besteht leider keine

---

[1]) Die Achsenverhältnisse wurden so gewählt, daß die in die elliptischen Integrale eingehenden Exzentrizitäten $\varepsilon = \sqrt{\frac{a^2 - b_0^2}{a^2}} = \sin\alpha$ ganzzahligen Graden α entsprechen und die E und F ohne Interpolation aus LEGENDREs Tafeln der elliptischen Normalintegrale entnommen werden konnten. [2]) Hier spielt die Übertragung von Impulsen durch Rotation jedenfalls eine geringere Rolle als bei der Wärmeleitung. Das ergeben schon die Untersuchungen von F. B. PIDDUCK (Proc. Roy. Soc. London (A) **101** (1922) 101), so wenig seine Resultate sich auch sonst unmittelbar auf unsere Fragen anwenden lassen. Für die Diffusion wieder liegt weniger geeignetes experimentelles Material vor, ferner ist der Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte bei ungleichartigen Molekülen viel schwerer zu übersehen. [3]) Siehe: LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl. unter BLEAKNEY, MELAVEN und MACK, T. TITANI und M. TRAUTZ.

Sicherheit hinsichtlich der Erstreckung der H-Atome nach außen[1]). Am wahrscheinlichsten ist ein Radius von 0·5 A, welchen EYRING[2]) aus dem HEITLER-LONDONschen Molekülmodell ableitet, den MACK[3]) am kristallisierten Methan findet und den auch STUART diskutiert[4]). Die so berechneten Halbachsen a_0 und b_0 sowie die Fläche der mittleren Projektion $\bar{a} b_0 \pi$ für die gestreckten Moleküle zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

	a_0	b_0	$\bar{a} b_0 \pi$	a_0/b_0	$\frac{\overline{D^2}}{4 \bar{a} b_0 \pi}$	Schatten
Methan	1·57	1·57	7·75	1	1	7·75
Äthan	2·10	1·52	9·00	1·38	1·030	10·1
Propan	2·62	1·67	12·10	1·57	1·048	13·0
Butan	3·22	1·62	13·90	1·98	1·107	14·5
Pentan	3·84	1·61	16·3	2·38	1·200	—
Hexan	4·47	1·57	18·1	2·84	1·322	—
Heptan	5·09	1·56	20·3	3·26	1·437	—
Oktan	5·72	1·54	22·4	3·71	1·560	—
Nonan	6·24	1·53	24·6	4·14	1·680	—
Äthylen	2·17	1·36	8·25	1·60	1·05	—
Allylen	3·01	1·01	8·03	2·98	1·36	—

Die Abnahme von b_0 rührt daher, daß der Einfluß der dickeren Molekelenden mit zunehmender Molekellänge verschwindet. Die Unregelmäßigkeiten dabei sind durch die schwach S-förmige Gestalt der geradzahligen und die gedrungere, bohnenförmige der ungradzahligen Glieder bedingt. In Tabelle 1 sind ferner, soweit vergleichbar, die von MACK bestimmten mittleren Schattenflächen angeführt[5]). Sie sind bei Verwendung derselben atomaren Dimensionen durchwegs größer als unsere $\bar{a} b_0 \pi$. Das hängt damit zusammen, daß für unsere Projektion die zylindrischen oder parallelepipedischen Moleküle als Ellipsoide betrachtet werden mußten, welche bei Annahme von r und h, bzw. a, b und c als Achsen selbstverständlich zu klein ausfallen[6]).

[1]) Die Verwendung von Dimensionen aus dem kristallisierten Zustand ist im allgemeinen nicht erlaubt, da die Abstände der Potentialmulden größer sind als die Mittelpunktsabstände beim Zusammenstoß im Gasraum. [2]) EYRING, H., J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 3191. [3]) MACK, E., J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 2141. [4]) STUART, H. A., Molekülstruktur. Berlin 1934. S. 30ff., 44ff. [5]) MACK, E., loc. cit.; MELAVEN und MACK, loc. cit. [6]) Der rechteckige Querschnitt der längeren Paraffinmoleküle wurde nicht durch Annahme einer genügend raschen Rotation um die Längsachse in einen kreisförmigen verwandelt,

Dieser Fehler wirkt sich jedoch nur beim Äthan wirklich störend aus, schon beim Butan beträgt er weniger als 5 %. Wir konnten außerdem in diesen Fällen die Werte von MELAVEN und MACK[1]) zu Hilfe nehmen und brauchten deren mittleren Schattenflächen nur das Achsenverhältnis der Moleküle zuzuweisen, um mit unseren vergleichbare Stoßquerschnitte zu erhalten[2]).

Für die längeren Moleküle werden die Fehler in den Dimensionen des Ersatzellipsoides sicher noch kleiner, doch könnte immerhin beim Vergleich von Absolutwerten einzelner berechneter Stoßquerschnitte mit den experimentellen Werten der Grad der Übereinstimmung verändert werden. Wir betrachten daher nur die relativen Änderungen der Viscosität innerhalb der homologen Reihe und vergleichen damit den Verlauf unserer berechneten Querschnitte, wie sie Tabelle 2 und Fig. 5 bringen. Die dritte Spalte enthält also nicht die expliziten Werte für die Stoßquerschnitte, sondern ohne weitere Voraussetzungen die nur auf gleiches Molekulargewicht und unendliche Temperatur reduzierten Viscositäten. Die reziproken Werte dieser

Tabelle 2.

	$\eta_{100^\circ} \cdot 10^7$	C	$\frac{\eta(1+C/T)}{\sqrt{M}}$	$K\,(a_0/b_0)\,\sigma^2 \cdot 10^2$	$\frac{\overline{\overline{D^2}}\pi}{4}$	$K_M\overline{\overline{D^2}}$	$\frac{K_1\sigma_n^2}{K_2\sigma_{n-1}^2}$	$\frac{\overline{\overline{D_n^2}}}{\overline{\overline{D_{n-1}^2}}}$	$\frac{\sigma^2}{\text{Schatten}}$	$\frac{\overline{\overline{D^2}}\pi}{4\,\text{Schatten}}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Methan .	1363	197	516	194	7·75	194	—	—	—	1
Äthan . .	1167	252	373·5	268	10·40	260	1·38	1·34	1·052	1·030
Propan .	1029	290	295	339	13·60	340	1·26	1·31	1·042	1·047
Butan . .	998	377	249·5	401	16·03	401	1·18	1·18	1·111	1·107
Pentan .	841	383	201	498	19·4	485	—	—	—	—
Hexan. .	810	436	189	530	24·0	600	—	—	—	—
Heptan .	717	445	157	638	29·2	725	—	—	—	—
Oktan . .	675	337	120	834	35·0	875	—	—	—	—
Nonan. .	633	276	97·3	1027	41·4	1036	—	—	—	—
Äthylen .	1220	259	391	256	8·65	216	—	—	—	—
Allylen .	1090	270	300	333	11·00	275	1·30	1·27	—	—

sondern dem Rechteck eine Ellipse einbeschrieben und deren mittlere Projektion nach unserer Rechenweise bestimmt. Die Differenz der beiden Methoden beträgt etwa 15%.

[1]) MELAVEN und MACK, loc. cit. [2]) In Spalte 5 sind bis zum Butan diese Werte angegeben. Vom Pentan an fehlen weitere Vergleichsmöglichkeiten, da MACK dieses und das Hexan nicht herangezogen, beim Heptan, Oktan und Nonan jedoch größere Wirkungssphären für das H-Atom angenommen hat.

Ausdrücke, Spalte 4, stellen dann die $K(a_0/b_0)\sigma^2$ dar, wobei $K(a_0/b_0)$ die in der Einleitung besprochene Abhängigkeit des Zahlenfaktors von der Exzentrizität bezeichnet. Für die Kugel reduziert sich $K(a_0/b_0)$ auf $K_{M(\text{Methan})} = \frac{16\, N_L}{5 \cdot 1{\cdot}016} \sqrt{\frac{\pi}{RT}}$. Kurve I in Fig. 5, welche die experimentellen Daten wiedergibt, ist also ein Produkt der beiden, vom Achsenverhältnis abhängigen Größen. Trotzdem wird man in der homologen Reihe annehmen können, daß die Werte von $K(a_0/b_0)$ von Glied zu Glied keinen großen Schwankungen unterworfen sind. Es sind daher die Quotienten je zweier aufeinanderfolgender Werte von Spalte 4 zu bilden und mit denselben von Spalte 5 oder 6 zu vergleichen. Da die Ein-

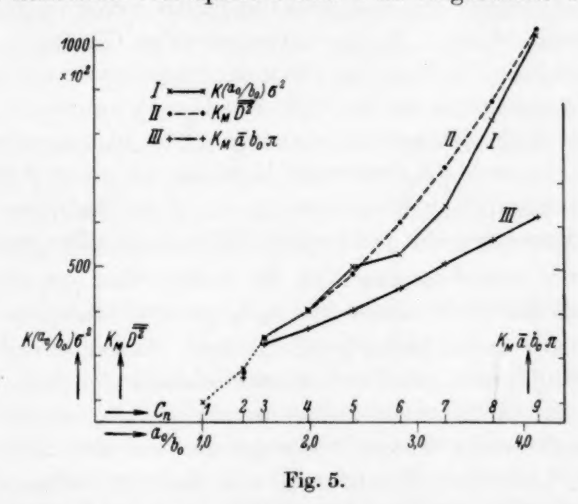


Fig. 5.

schränkung besteht, daß von Pentan an die folgenden Glieder ihren Querschnitt auch durch Einrollung verändern, sind die Quotienten nur bis zum Butan, ferner noch für das Paar Äthylen, Allylen berechnet (Spalte 7 und 8). Man erkennt eine weitgehende Übereinstimmung. Der erzielte Fortschritt ergibt sich noch deutlicher, wenn man die Schattenflächen (bzw. $\bar{a} b_0 \pi$) und die nach Enskog berechneten Stoßquerschnitte heranzieht. Die so resultierenden Abweichungen, welche der Quotient σ^2/Schatten anzeigt, werden durch Einsetzen des berechneten Stoßquerschnittes vollständig erklärt (Spalte 9, 10).

Bei Betrachtung der gesamten Kurven (Kurve II gibt die Werte von Spalte 6 wieder, K_M ist hierbei der konstant beibehaltene Faktor für das Methan. Kurve III zeigt den Gang der mittleren Projektionen bzw. Schattenflächen, Tabelle 1, Spalte 3 und 6) fällt zunächst das

Auseinanderstreben im mittleren Teil auf [1]). Während die berechneten Werte beträchtlich ansteigen, zeigt die Kurve der reduzierten Viscositäten einen Wendepunkt. Dieser ist nach allem, was wir über die freie Drehbarkeit und besonders nach den Ergebnissen von Wierl [2]) über die Elektroneninterferenzen von gasförmigen Chlorkohlenwasserstoffen wissen, durch die Einrollung der Moleküle, die damit verbundene absolute Verminderung von a_0/b_0 und relative Verkleinerung der $\overline{\overline{D^2}}$ bedingt. Nimmt man an, daß $K(a_0/b_0)$ auch im mittleren Bereich der Kurve ($a_0/b_0 = 2{\cdot}38 - 3{\cdot}21$) noch nicht zu sehr variiert, so kann man das Achsenverhältnis eines eingerollten Moleküls abschätzen. Es ergibt sich, daß diese nur relativ wenig verkürzt sind, und zwar etwa auf das a_0/b_0 des vorhergehenden Gliedes der Reihe. Melaven und Mack [3]) haben den Gang der Projektionen modellmäßig auch für die Spiralform der Moleküle von $C_7 - C_9$ untersucht, finden aber in allen Fällen zu geringe Anstiege. Das ist nunmehr völlig verständlich, da auch die verkürzten Moleküle mit einem Achsenverhältnis, das langsamer als linear ansteigt, mit ihren Stoßquerschnitten einmal die Projektion der gestreckten Form übertreffen werden.

Gehen wir zum folgenden Teil der Kurve über, so sollte man erwarten, daß $K\sigma^2$ als Funktion von a_0/b_0 dauernd hinter der berechneten $\overline{\overline{D^2}}$-Kurve zurückbleibt [4]). Tatsächlich finden wir den entgegengesetzten Verlauf, was sich einerseits dadurch erklären ließe, daß wir in der Ordinate die Zunahme von $K(a_0/b_0)$ nicht berücksichtigen; andererseits könnte vielleicht die auf den Rechnungen von Wohl [5]) basierende Anschauung von Mack zutreffen, daß die H-Atome mit steigender Anzahl im Molekül ihren Wirkungsradius vergrößern. Diese Vermutung würde einen steileren Anstieg der berechneten Werte bedeuten, die Heranziehung von $K(a_0/b_0)$ dagegen einen flacheren Verlauf der [illegible] ntellen. Nach einem Vergleich mit der Neigung der $\bar{a}\, b_0 \pi$-Kurve halten wir den Anstieg von K für wahrscheinlich. Bei konstantem K sollten nämlich die experimentellen Werte viel weniger rasch abweichen, da das Achsenverhältnis durch die Einrollung nur langsam steigt. Weiters zeigt

---

[1]) Das Pentan fällt als zu hoch aus der Reihe. Möglicherweise ist das durch den Wechsel im Beobachter hervorgerufen. [2]) Wierl, R., Ann. Physik 8 (1931) 521; **13** (1932) 453. [3]) Melaven und Mack, loc. cit. [4]) Das Volumen der Moleküle nimmt pro CH_2-Gruppe auf alle Fälle gleichmäßig zu, das a_0/b_0 der gerollten Kette aber jedenfalls langsamer als das der gestreckten Moleküle. [5]) Wohl, K., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 36. Bodenstein-Festband (1931) 807.

keine der von MACK mit den vergrößerten H-Atomen berechneten Schattenflächen einen plausiblen Gang, auch wenn man sie in Stoßquerschnitte verwandelt. Natürlich könnten auch beide Faktoren zusammenwirken.

Prinzipiell sollte es also möglich sein, bei starren Molekülen aus den Abweichungen zwischen $K\sigma^2$ und $\overline{\overline{D^2}}$ auf den Funktionscharakter von $K(a_0/b_0)$ wenigstens annähernd zu schließen. Doch sind gerade für diese Fälle die Abweichungen vom Wert für eine Kugel sichtlich noch zu klein.

Überblickt man das Ergebnis der Anwendung der von uns abgeleiteten Stoßquerschnitte, so kann man wohl sagen, daß trotz der bestehenden unzweifelhaften Härten, welche die Theorie noch aufweist, die experimentellen Werte im wesentlichen gut wiedergegeben werden. Darüber hinaus besteht nunmehr auch die Möglichkeit, unmittelbar auf das Achsenverhältnis eines Knäuels, der von einer Kette mit innerer Beweglichkeit gebildet wird, zu schließen[1]). Weiter auszudehnen wäre die Theorie zunächst auf das VAN DER WAALSsche b, zu dessen Berechnung von KEESOM[2]) bereits der Integraltypus gegeben wurde. Die Richtung ist ferner durch das große Interesse an dem Stoßquerschnitt länglicher Moleküle in konzentrierteren Systemen oder in Lösung gegeben. Die auftretenden Schwierigkeiten, das sind im wesentlichen die Zunahme der Anziehungskräfte und der damit verbundenen Orientierungseffekte, die gegenseitige Überschneidung der Wirkungssphären und der Einfluß des Lösungsmittels sind allerdings so groß, daß eine Rechnung auch nur in solcher Näherung wie die vorliegende zur Zeit ausgeschlossen erscheint. Andererseits sollte man die Fruchtbarkeit nicht vergessen, welche die Übertragung der kinetischen Gastheorie auf Lösungen bereits einmal bewiesen hat.

Die Verfasser sind Herrn Prof. H. MARK und Herrn Prof. H. THIRRING für ihr stetes Interesse an der vorliegenden Arbeit zum besten Dank verpflichtet.

---

[1]) Da diese Verkürzung temperaturabhängig ist, soll auch noch diese wichtige Funktion, gleichzeitig ein Maß für die innermolekularen Kräfte, untersucht werden.

[2]) KEESOM, W. H., Proc. Acad. Amsterdam 14 (1912) 240.

Die Bestimmung der Dissoziationskonstante von Ammoniak und Wasser aus der Pufferkapazität.

Von

S. Kilpi.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 9. 37.)

Die Dissoziationskonstante von Ammoniak in Alkalichlorid- und Natriumacetatlösungen wird bestimmt aus der Pufferkapazität. Mit Hilfe der erhaltenen Werte werden nach der Debye-Hückelschen Theorie Interpolationsgleichungen aufgestellt zur Berechnung der Dissoziationskonstante in den genannten Salzlösungen.

Durch Messen der Pufferkapazität von Ammoniumacetat wird das Ionenprodukt von Wasser in *KCl*- und *NaCl*-Lösungen bestimmt. Die Interpolationsgleichungen zur Ermittelung des Ionenproduktes von Wasser in diesen Lösungen werden ausgerechnet.

Nach den erhaltenen Werten der Koeffizienten in der Debye-Hückelschen Gleichung ist der Ionendurchmesser in den *KCl*-Lösungen am größten und vermindert sich im allgemeinen in der Reihenfolge: $KCl > NaCl > LiCl$.

Einleitung.

Die Wirkung der Elektrolyte auf die Säure—Basen-Gleichgewichte wird verursacht durch die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten, wodurch die klassischen Konzentrationskonstanten[1]) der Säuren und Basen verändert werden. Wenn die Konzentrationskonstanten der Säuren, Basen und des Wassers in den bezüglichen Salzlösungen bekannt sind, können die Säure—Basen-Gleichgewichte exakt berechnet werden ohne Kenntnis der einzelnen Aktivitätskoeffizienten.

Im folgenden wird die Bestimmung der Konzentrationskonstante von Ammoniak in Alkalichlorid- und Natriumacetatlösungen aus der Pufferkapazität dargestellt.

Bei der Kenntnis der Dissoziationskonstante von Essigsäure und der von Ammoniak ergab sich die Möglichkeit, die hinsichtlich der Säure—Basen-Gleichgewichte wichtige Konzentrationskonstante K_w des Wassers zu bestimmen aus der Pufferkapazität von Ammoniumacetat. Die Untersuchung der Pufferkapazität von Ammoniumacetat

[1]) Mit „Konzentrationskonstanten" oder auch „Konzentrationsdissoziationskonstanten" sollen hier, wie schon in der vorigen Abhandlung, die aus den Konzentrationen berechneten (klassischen) Dissoziationskonstanten bezeichnet werden.

war auch deshalb von Interesse, weil hierdurch die Anwendbarkeit der früher abgeleiteten Gleichungen in Ampholytlösungen[1]) experimentell geprüft werden konnte.

Die Dissoziationskonstante von Ammoniak in Alkalichlorid- und Natriumacetatlösungen.

Die Dissoziationskonstante von Ammoniak kann aus der Pufferkapazität in analoger Weise ermittelt werden wie die Dissoziationskonstante von Essigsäure[2]). In verdünnten Ammoniaklösungen wird die Pufferkapazität durch die Gleichung dargestellt:

$$P = 2{\cdot}303\left(\frac{K_B[OH^-]C}{(K_B+[OH^-])^2}+[OH^-]\right). \qquad (1)$$

An dem maximalen Potentialsprung gilt dann:

$$\left.\begin{aligned}[OH^-] &= \sqrt{K_B C\frac{1-1/\sigma}{(1+1/\sigma)^3}}.\\ 1/\sigma &= K_B/[OH^-].\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Weil das Messen des Potentialsprunges bei Ammoniak unsicherer war als bei Essigsäure, sind die erhaltenen Werte der Dissoziationskonstante von Ammoniak ungenauer. Deshalb wurde darauf verzichtet, die in den Natriumacetatlösungen erhaltenen Werte für die Pufferkapazität von Natriumacetat zu korrigieren. Die Wirkung desselben auf die sich ergebenden Werte der Dissoziationskonstante ist ungefähr gleich groß wie die Wirkung der Pufferkapazität von Ammoniumchlorid in den Essigsäurelösungen[3]).

Tabelle 1. NH_3 in KCl-Lösungen.

c_{NH_3}	$\sqrt{\mu}$	$P\cdot10^3$	$K_B\cdot10^5$	p_{K_0/K_B}	p_{K_0/K_B} (ber.)	T°C
	0		(1·82)			
$0{\cdot}0_2835$	0·0373	1·779	1·98	0·037	0·035	18
$0{\cdot}0_2856$	0·161	1·955	2·35	0·111	0·124	18·2
$0{\cdot}0_28265$	0·225	2·004	2·57	0·150	0·158	19
$0{\cdot}0_28670$	0·316	2·110	2·73	0·176	0·198	19
$0{\cdot}0_28529$	0·4950	2·258	3·23	0·249	0·253	17·5
$0{\cdot}0_28439$	0·6960	2·349	3·55	0·290	0·292	18·5
$0{\cdot}0_28243$	0·9728	2·417	3·87	0·328	0·319	17·5
$0{\cdot}0_27935$	1·373	2·396	3·98	0·340	0·328	18·5
$0{\cdot}0_27587$	1·886	2·223	3·56	0·292	0·301	18

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 239. [2]) Kilpi und Meretoja, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 371. Die sich ergebende Dissoziationskonstante von Ammoniak ist die scheinbare, auf die totale stöchiometrische Ammoniakkonzentration bezogene Dissoziationskonstante. [3]) Kilpi und Meretoja, loc. cit. S. 374.

Tabelle 2. NH_3 in $NaCl$-Lösungen.

c_{NH_3}	$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^3$	$K_B \cdot 10^5$	p_{K_O/K_B}	p_{K_O/K_B} (ber.)	T °C
0·0₂8593	0·3155	2·127	2·80	0·187	0·210	18
0·0₂8538	0·4968	2·283	3·29	0·257	0·278	18·5
0·0₂8471	0·6988	2·438	3·82	0·322	0·330	18·0
0·0₂8407	0·9835	2·626	4·55	0·398	0·380	18·5
0·0₂8095	1·378	2·673	4·92	0·432	0·422	19·0
0·0₂7835	1·911	2·666	5·10	0·448	0·449	19·0
0·0₂7504	2·109	2·595	5·08	0·446	0·454	18·5

Tabelle 3. NH_3 in $LiCl$-Lösungen.

c_{NH_3}	$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^3$	$K_B \cdot 10^5$	p_{K_O/K_B}	p_{K_O/K_B} (ber.)	T °C
0·0₂8593	0·3157	2·163	2·91	0·204	0·226	19·0
0·0₂8429	0·4950	2·387	3·67	0·305	0·310	18·2
0·0₂8470	0·6975	2·637	4·53	0·396	0·389	19·0
0·0₂8308	0·971	2·873	5·60	0·488	0·484	20·0
0·0₂8042	1·363	3·186	7·37	0·607	0·612	19·0
0·0₂8606	1·889	3·959	11·17	0·788	0·793	19·5

Tabelle 4. NH_3 in Na-Acetatlösungen[1]).

c_{NH_3}	$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^3$	$K_B \cdot 10^5$	p_{K_O/K_B}	p_{K_O/K_B} (ber.)	T °C
0·0₂850	0·3142	2·084	2·72	0·175	0·203	19·0
0·0₂837	0·4906	2·197	3·10	0·231	0·261	18·5
0·0₂735	0·6850	2·214	3·66	0·303	0·291	19·0
0·0₂745	0·8977	2·316	3·97	0·339	0·320	18·0
0·0₂682	1·284	2·203	3·97	0·339	0·321	18·2
0·0₂663	1·894	1·975	3·23	0·249	0·255	18·0

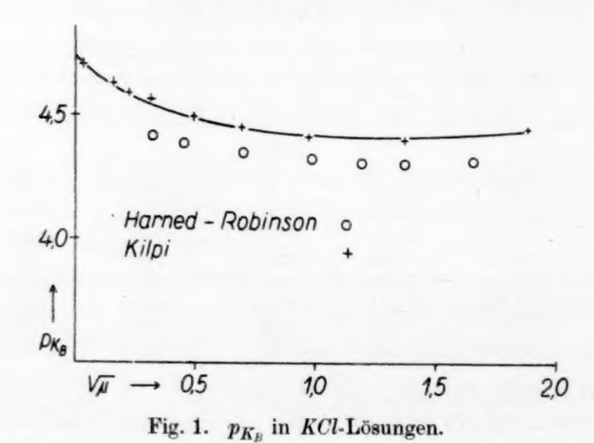


Fig. 1. p_{K_B} in KCl-Lösungen.

[1]) Der NH_3-Gehalt am Ende der Messung wurde durch potentiometrische Titration bestimmt.

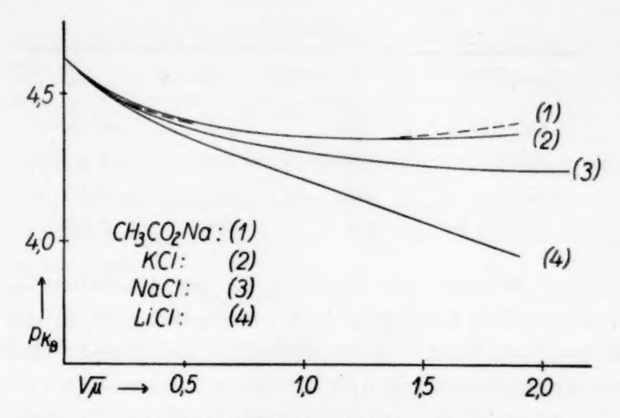


Fig. 2. p_{K_B} in Alkalichlorid- und Natriumacetatlösungen.

In den Tabellen 1 bis 4 und in den Fig. 1 und 2 ist die Dissoziationskonstante von Ammoniak in Beziehung zum Elektrolytgehalt der Lösung dargestellt worden. Wie bei Essigsäure läßt sich auch bei Ammoniak die klassische Dissoziationskonstante in ihrer Abhängigkeit von dem Elektrolytgehalt mit der nach der Debye-Hückelschen Theorie geschriebenen Gleichung darstellen:

$$p_{K_0} - p_{K_B} = p_{K_0/K_B} = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \alpha\sqrt{\mu}} - B\mu. \qquad (3)$$

Für die thermodynamische Dissoziationskonstante:

$$K_O = K_B \frac{f_B f_{OH}}{f_u} \qquad (4)$$

wurde der Wert $1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$ verwendet, der sich aus dem bei $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}0373$ erhaltenen Wert $1{\cdot}98 \cdot 10^{-5}$ von K_B ergibt nach der Gleichung:

$$p_{K_0/K_B} = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \qquad (5)$$

Die nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Werte der Koeffizienten α und B sowie die nach der Beziehung:

$$\alpha = 0{\cdot}327 \cdot 10^8 \cdot a \qquad (6)$$

berechneten Werte des Ionendurchmessers sind in der Tabelle 5 angegeben. Die ausgezogenen Kurven in den Figuren sind mit Anwendung dieser Werte der Koeffizienten nach der Gleichung (3) gezeichnet worden.

Tabelle 5.

Elektrolyt	a	$10^8 \cdot a$	B
KCl	1·80	5·5	0·036
$NaCl$	1·56	4·8	0·0084
$LiCl$	1·41	4·3	−0·078
CH_3CO_2Na	1·6	4·9	0·060

Nach den Werten der Tabelle 5 ist der Ionendurchmesser am größten in den KCl-Lösungen und vermindert sich in der Reihenfolge: $KCl > NaCl > LiCl$. Auch B nimmt in derselben Richtung ab. B ist zusammengesetzt aus drei Termen:

$$B = B_{NH_4^+} + B_{OH^-} - B_u, \tag{7}$$

von denen B_u sich auf den undissoziierten Teil bezieht. Nach den in Essigsäurelösungen bestimmten Aktivitätskoeffizienten[1]) der Wasserstoffionen, nimmt B_{H^+} in der Richtung von KCl- nach $LiCl$-Lösungen zu. Mit der Annahme, daß auch $B_{NH_4^+}$, B_{H^+} und B_u in dieser Richtung zunehmen, würde die obige Verminderung von B darauf beruhen, daß B_u stärker in dieser Richtung wächst als $B_{NH_4^+}$ und B_{OH^-}. In entsprechender Weise war bei Essigsäure die in der Richtung von KCl- nach $LiCl$-Lösungen zu vorkommende Abnahme des auf das Anion bezogenen $B_{A/u}$ zu erklären.

Harned und Robinson[2]) haben die Dissoziationskonstante von Ammoniak in Alkalichloridlösungen bestimmt durch Messen der EMK der Ketten:

$$H_2 \mid NaOH\ (0{\cdot}01\ \text{mol.}),\quad MCl\ (m) \mid MCl\ (m) \mid AgCl \mid Ag,$$

$$H_2 \mid NH_4OH\ (0{\cdot}5\ \text{mol.}),\quad MCl\ (m) \mid MCl\ (m) \mid AgCl \mid Ag.$$

Die Konstanten sind auf die in Molen pro 1000 g Wasser ausgedrückte Konzentration bezogen worden. In der Fig. 1 sind die in KCl-Lösungen ermittelten Werte, umgerechnet auf die in Molen pro Liter Lösung ausgedrückte Konzentration, in Vergleich mit den aus der Pufferkapazität berechneten dargestellt. Wie aus der Figur ersichtlich, weichen die Werte voneinander bedeutend ab. Die von Harned und Robinson erhaltenen Werte der Dissoziationskonstante sind durchweg größer. In derselben Richtung unterscheiden sich die

1) Kilpi und Meretoja, Z. physik. Chem. (A) im Druck. 2) Harned und Robinson, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 3157.

Werte voneinander bei $NaCl$ und $LiCl$. Der von HARNED und ROBINSON für K_0 verwendete Wert $1{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$ stimmt mit dem von uns erhaltenen $1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$ gut überein.

Die Bestimmung von K_w aus der Pufferkapazität von Ammoniumacetat.

In Ammoniumacetatlösungen gilt nach den für Ampholytlösungen entwickelten Gleichungen an der Stelle des maximalen Potentialsprunges[1]):

$$P = 4{\cdot}606 \sqrt{\frac{K_w}{K_A K_B} C_1 C_2}, \tag{8}$$

wobei C_1 und C_2 die stöchiometrischen totalen Konzentrationen von Ammoniak und Essigsäure sind und K_A, K_B und K_w die in der bezüglichen Lösung geltenden Konzentrationskonstanten von Essigsäure, Ammoniak und Wasser bedeuten. Bei $C_1 = C_2 = C$ hat man:

$$P = 4{\cdot}606\, C \sqrt{K_w / K_A K_B}. \tag{9}$$

Man bekommt also $K_w / K_A K_B$ durch Messen des Potentialsprunges in Ammoniumacetatlösungen von bekannter Konzentration. Bei bekannten Werten von K_A und K_B ergibt sich dann K_w.

Um die Wirkung der verschiedenen Elektrolyte auf K_w zu untersuchen, soll die Konzentration von Ammoniumacetat im Vergleich mit der des bezüglichen Salzes möglichst klein gewählt sein. Aber die Pufferkapazität nimmt nach der Gleichung (9) verhältnismäßig stark mit der Konzentration ab, und die Bestimmung von $K_w / K_A K_B$ aus der Pufferkapazität wird deshalb mit Verminderung der Konzentration ungenauer. Zur Untersuchung der Elektrolytwirkung wurde die 0·025 norm. Ammoniumacetatlösung gewählt, welche Lösung miteinander am besten übereinstimmende Werte ergab. Bei größeren Konzentrationen nimmt die Genauigkeit der Messung der Pufferkapazität wieder ab. Diese Messung war im allgemeinen schwieriger als bei Essigsäure und Ammoniak, und die erhaltenen Werte stimmen deshalb weniger gut miteinander überein als beim Bestimmen der Dissoziationskonstante von Essigsäure und Ammoniak.

Beim Untersuchen der Elektrolytwirkung in den Alkalichloridlösungen nimmt die Meßgenauigkeit in der Reihenfolge von KCl- nach $LiCl$-Lösungen ab. Weil die in den $LiCl$-Lösungen erhaltenen Werte zu schwankend waren zur Untersuchung der Elektrolytwirkung, werden nur die in KCl- und $NaCl$-Lösungen bestimmten Werte aufgeführt.

---

[1]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 253.

Die bei der Berechnung von K_w aus $K_w/K_A K_B$ nötigen Werte von K_A und K_B wurden mit Hilfe der bezüglichen Interpolationsgleichungen berechnet. Die Koeffizienten der zur Berechnung von K_B angewendeten Gleichung (3) befinden sich in der Tabelle 5. In der Tabelle 6 sind die entsprechenden Koeffizienten zur Berechnung von K_A der Essigsäure angegeben. Für $K_{O,A}$ und $K_{O,B}$ sind dabei die Werte $1{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$ angenommen worden.

Die Abhängigkeit des sich so ergebenden K_w vom Elektrolytgehalt der Lösung konnte innerhalb der Meßfehler durch die Gleichung dargestellt werden:

$$p_{K_O} - p_{K_w} = p_{K_O/K_w} = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \alpha\sqrt{\mu}} - B\mu. \quad (10)$$

Die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werte von α und B sowie die Werte des Ionendurchmessers befinden sich in der Tabelle 6. Für $K_{O,w}$ bei unendlicher Verdünnung wurde der Wert $0{\cdot}61 \cdot 10^{-14}$ angenommen[1]). Aus dem in reiner Ammoniumacetatlösung mit $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}157$ für K_w aus der Pufferkapazität ermittelten Wert $0{\cdot}83 \cdot 10^{-14}$ ergibt sich nach der Gleichung (10) für $K_{O,w}$ der Wert $0{\cdot}63 \cdot 10^{-14}$ in Übereinstimmung mit diesem Wert.

Tabelle 6.

Elektrolyt	α_{K_A}	$10^8 \cdot a_{K_A}$	B_{K_A}	α_{K_w}	$10^8 \cdot a_{K_w}$	B_{K_w}
KCl	1·95	6·0	0·187	1·82	5·6	0·204
$NaCl$	1·46	4·5	0·206	1·70	5·2	0·180
$LiCl$	1·55	4·7	0·118	—	—	—
NH_4Cl	1·37	4·2	0·142	—	—	—

Tabelle 7. K_w in KCl-Lösungen.

c_{NH_4}-Acetat	$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^4$	$(K_w/K_A \cdot K_B) \cdot 10^5$	$K_w \cdot 10^{14}$	p_{K_O/K_w}	p_{K_O/K_w} (ber.)	T° C
	0·0			(0·61)			
0·0242	0·157	4·348	1·518	0·831	0·134	0·117	18·2
0·0242	0·312	3·841	1·183	0·884	0·161	0·179	18·2
0·0241	0·492	3·667	1·090	0·996	0·213	0·211	18·2
0·0245	0·700	3·613	1·026	1·025	0·225	0·208	18·0
0·0236	0·971	3·260	0·902	0·862	0·150	0·159	18·0
0·0230	1·356	3·102	0·860	0·625	0·010	0·016	18·0
0·0217	1·862	2·960	0·881	0·319	— 0·282	— 0·279	18·2

[1]) BJERRUM und UNMACK, Danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **9** (1929) Nr. 1, S. 14. Vgl.: KOLTHOFF, I. M., Säure—Basen-Indikatoren. 1932. S. 386.

Tabelle 8. K_w in $NaCl$-Lösungen.

c_{NH_4}-Acetat	$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^4$	$(K_w/K_B \cdot K_A) \cdot 10^5$	$K_w \cdot 10^4$	p_{K_O/K_w}	p_{K_O/K_w} (ber.)	$T°$ C
	0·0			(0·61)			
0·0248	0·352	3·758	1·081	0·929	0·183	0·198	18·0
0·0248	0·522	3·636	1·013	1·078	0·247	0·227	18·0
0·0246	0·718	3·396	0·895	1·080	0·249	0·230	18·0
0·0244	1·000	3·040	0·729	0·883	0·160	0·190	18·0
0·0240	1·395	3·067	0·771	0·728	0·076	0·063	18·0
0·0231	1·931	2·986	0·788	0·373	— 0·214	— 0·220	18·0

In den Fig. 3, 4 und 5 und in den Tabellen 7 und 8 sind die erhaltenen Werte von K_w in Beziehung zum Elektrolytgehalt der Lösung dargestellt worden. Die ausgezogenen Kurven geben den

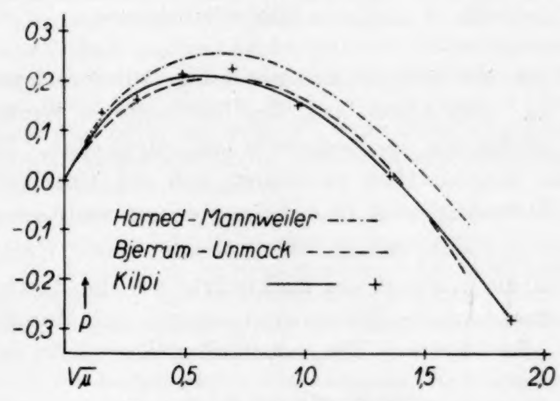


Fig. 3. p_{K_O/K_w} in KCl-Lösungen.

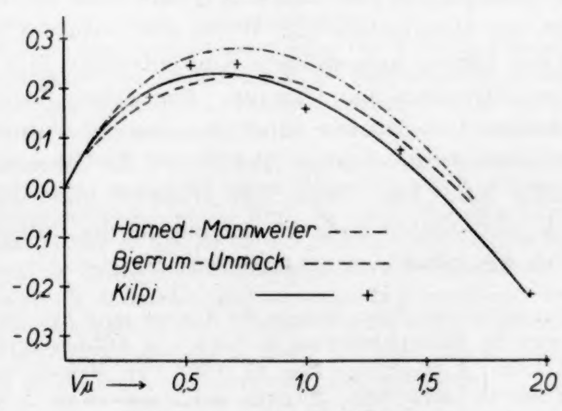


Fig. 4. p_{K_O/K_w} in $NaCl$-Lösungen.

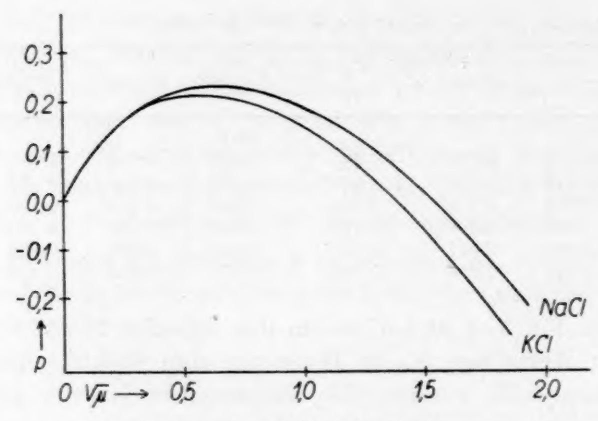


Fig. 5. p_{K_0/K_w} in Alkalichloridlösungen.

Gang der nach der Interpolationsgleichung (10) berechneten Werte von p_{K_0/K_w} an. Die Abweichung der beobachteten Werte von den Kurven ist größer als bei Essigsäure und Ammoniak. Dieses wird nach obigem hauptsächlich verursacht von der Unsicherheit beim Messen der Pufferkapazität in der Ammoniumacetatlösung.

Harned und seine Mitarbeiter[1]), Bjerrum und Unmack[2]) und andere haben die Wirkung der Elektrolyte auf die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers untersucht durch Messen der EMK der Säure—Alkali-Ketten. Die gestrichelten Kurven in den Figuren stellen die Werte:

$$p_{f_H f_{OH}/a_{H_2O}} = p_{K_0/K_w}$$

dar, in ihrer Abhängigkeit vom Elektrolytgehalt nach den Messungen von Harned und Mitarbeitern (die Werte sind reduziert auf die in Molen pro Liter Lösung ausgedrückte Konzentration) und nach den Messungen von Bjerrum und Unmack. Von diesen Kurven liegen die von Bjerrum und Unmack näher den aus der Pufferkapazität von Ammoniumacetat berechneten. Bei *KCl* ist die Übereinstimmung verhältnismäßig gut. Die Werte von Harned und Mitarbeitern weichen bei K_w in derselben Richtung von den aus der Pufferkapazität ermittelten ab wie bei K_B von Ammoniak.

---

[1]) Von den zahlreichen Abhandlungen der Autoren seien hier nur diejenigen erwähnt, in denen die Elektrolytwirkung in *NaCl*- und *KCl*-Lösungen behandelt worden ist: Harned, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 930; Harned und Hamer, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2194; Harned und Mannweiler, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1873. [2]) Bjerrum und Unmack, loc. cit. S. 111.

Die obigen aus K_w berechneten a und B stellen wegen der Unsicherheit bei der Bestimmung der Pufferkapazität von Ammoniumacetat nur angenäherte Werte dar. Doch sind die erhaltenen Werte von a von der richtigen Größenordnung. Auch nach diesen Werten ist der Ionendurchmesser in *KCl*-Lösungen größer als in *NaCl*-Lösungen, wie es im allgemeinen der Fall war auch nach den aus K_A und K_B der Essigsäure und Ammoniak erhaltenen Werten.

Die Messungen.

Die Ausführung der Messungen geschah in prinzipiell analoger Weise wie beim Bestimmen der Dissoziationskonstante von Essigsäure.

Zur Bereitung der Lösungen wurden Vorratslösungen von Ammoniak und Ammoniumacetat von passender Konzentration verwendet. Die Ammoniaklösung war bereitet worden durch Abtreiben von Ammoniak aus konzentrierter Ammoniaklösung und Leiten des Gases durch gebrannten Kalk ins Leitfähigkeitswasser.

Wegen der Verdunstung von Ammoniak während des Sättigens der Elektrodenflüssigkeit mit Wasserstoff wurde die Ammoniakkonzentration der Meßflüssigkeit nach der Ausführung jeder Messung durch Titration bestimmt. Im allgemeinen konnte dies mit Anwendung von Methylrot als Indikator ausgeführt werden. In den Natriumacetatlösungen läßt sich die Ammoniakkonzentration jedoch nur durch potentiometrische Titration bestimmen.

Die Ammoniumacetatlösung wurde aus Ammoniumacetat „zur Analyse" von Kahlbaum bereitet, wobei der Überschuß an Essigsäure mit Ammoniak neutralisiert wurde. Die Bestimmung der Konzentration geschah durch potentiometrische Verdrängungstitration von sowohl Ammoniak als Essigsäure. Nach Bedarf wurde Ammoniak oder Essigsäure zugefügt, bis die Lösung nach den Titrationen Essigsäure und Ammoniak in möglichst äquivalenten Mengen enthielt.

Als Werte der Pufferkapazität von Ammoniak wurden in den Rechnungen die gegen Salzsäure gemessenen verwendet. Mit Überchlorsäure wurden gleich große Werte wie mit Salzsäure erhalten, während Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd ein wenig größere Werte ergaben[1]).

In den Ammoniumacetatlösungen waren die Werte im allgemeinen innerhalb der Meßfehler gleich groß, unabhängig ob mit Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd oder Salzsäure gearbeitet wurde. Für die Rechnungen ist es angemessen, daß die miteinander zu vergleichenden Werte bei verschiedenen Ionenstärken unter möglichst gleichen äußeren Verhältnissen bestimmt worden sind. Deshalb wurden in den Rechnungen immer die gegen Natriumhydroxyd gemessenen Werte der Pufferkapazität verwendet, welche Werte bei einigen Konzentrationen die Neigung hatten, etwas kleiner zu sein als die mit Salzsäure sich ergebenden.

Es sind als Beispiele zwei Messungen der Pufferkapazität vollständig angeführt, die eine in Ammoniak- und die andere in Ammoniumacetatlösung.

Die Bezeichnungen in den Tabellen sind die früher angewendeten. Die angegebenen Konzentrationen, die in Molen pro Liter Lösung ausgedrückt worden sind, gelten an der Stelle des maximalen Potentialsprunges.

---

[1]) Vgl.: Kilpi und Meretoja, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 378.

Tabelle 9. $C_{NH_3} = 0{\cdot}008354$; $v = 51{\cdot}00$; $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}0373$; $T = 18°$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	$\varDelta E$
0·60	0·08694 norm. KOH	975·4	
			7·1
0·15	0·09384 norm. HCl	968·3	
			8·5
0·30		959·8	
			8·9
0·45		950·9	
			8·6
0·60		942·3	
			7·3
0·75		935·0	
4·70		798·5	
			17
4·80		781·5	
			45·5
4·90		736·0	
			150
5·00		586·0	
			37
5·10		549·0	
			13
5·20		536·0	

Zur NH_3-Titration: 4·94 − 0·40 cm³ HCl; $\varDelta E_{\max} = 8{\cdot}95$ mV. $P = 1{\cdot}779 \cdot 10^{-3}$; $K_B = 1{\cdot}98 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 10. $C_{CH_3 \cdot CO_2NH_4} = 0{\cdot}0248$ ($C_{NH_4} = 0{\cdot}02473$; $C_{CH_3 \cdot CO_2} = 0{\cdot}02493$); $v = 50{\cdot}35$; $C_{NaCl} = 0{\cdot}099$; $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}352$; $T = 18°$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	$\varDelta E$
0·10	0·0224 norm. HCl	720·6	
			6·3
0·10	0·0249 norm. $NaOH$	726·9	
			7·3
0·20		734·2	
			7·6
0·30		741·8	
			7·4
0·40		749·2	
			6·7
0·50		755·9	

$P = 3{\cdot}758 \cdot 10^{-4}$; $K_w / K_A \cdot K_B = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-5}$.

Der Academia Scientiarum Fennica danke ich auch an dieser Stelle für freundliche Unterstützung.

Bei der Ausführung der Messungen ist Herr A. Meretoja mir behilflich gewesen, wofür ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Berichtigung.

In der Abhandlung von S. Kilpi und A. Meretoja

„Die Elektrolytwirkung bei Essigsäure. II."

(Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) **264**) ist folgendes zu berichtigen:

S. 279, Tabelle 9, soll in der siebenten Kolumne E_0 statt T °C stehen.

Bücherschau.

Nord, F. F. und Weidenhagen, R., Ergebnisse der Enzymforschung. Band VI. X, 289 S. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. 41 Abb. im Text. Geh. 22.— RM., Lwd. 23.60 RM.

Der vorliegende Band enthält die folgenden Beiträge: J. Spek, Das p_H der lebenden Zelle. — E. A. Moelwyn-Hughes, The kinetics of enzyme reactions. — K. F. Bonhoeffer, Fermentreaktionen in schwerem Wasser. — J. K. Parnas, Der Mechanismus der Glykogenolyse im Muskel. — H. Theorell, Das gelbe Ferment: seine Chemie und Wirkungen. — M. Stephenson, Formic hydrogenlyase. — K. Köhler, Enzymologie der Tumorzelle. — E. Abderhalden, Abwehrfermente. — J. B. Sumner, Antiurease. — N. Vita, Neue Untersuchungen über die direkte Assimilierung des atmosphärischen Stickstoffs durch keimende Leguminosen. — M. Sreenivasaya und K. Bhagvat, Dilatometry and its applications in the study of enzymes.

Die Herausgeber haben wieder bewußt einzelne Gebiete der Enzymforschung „monographisch und ballastfrei“ durch die Untersucher selbst darstellen lassen. Wenn hierdurch auch der eine oder andere Beitrag besonders stark einseitig aus den Belangen des Verfassers heraus geschrieben erscheint, so ist das sicher kein Fehler. Denn eine wirklich umfassende Darstellung eines zur Zeit in verschiedenen Laboratorien besonders eingehend bearbeiteten Problems würde eben oft zu viel „Ballast“ enthalten müssen. Die Auswahl der Bearbeiter bürgt ferner dafür, daß keine Einseitigkeit aufkommt.

Auch dieser Band enthält wieder, was sehr begrüßt wird, einen methodischen Beitrag. Ein Sachregister zu den bisher erschienenen Bänden 1 bis 6 beschließt den Band, der die gleiche freundliche Aufnahme wie die früheren verdient.

K. Lohmann.

Autorenregister von Band 180.

BONHOEFFER siehe GÜNTHER.

BRENSCHEDE, Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen. Entgegnung auf die Bemerkungen W. HÜCKELS 403.

BRODA und MARK, Zur Adsorption von Kettenmolekülen 392.

DERKSEN siehe KATZ.

DEŽELIĆ siehe STERN.

DRUCKER, Aktivitätsbestimmungen von Elektrolyten in der Ultrazentrifuge 359.
— Die Druckkorrektur des Sedimentationsgleichgewichtes 378.

EBENEDER siehe KEILAN.

EIRICH und SIMHA, Über den Wirkungsquerschnitt nichtkugeliger Teilchen 447.

ERBACHER, Bestimmung des Entladungsortes beim elektrochemischen Austausch ohne Lokalelementwirkung. Vergleich von Platinoberflächen verschiedener Herkunft hinsichtlich ihrer Aktivität für Wasserstoff und für die H_2O_2-Katalyse 141.

GEIB, Über die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen von Resorcin und Pyrogallol in schwerem Wasser 211.

GERANDÁS siehe v. KISS.

GÜNTHER und BONHOEFFER, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. V. 185.

HOLST, Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale. IV. Über substituierte Hydrazin- und Diazosulfonate 161.

HÜCKEL, Bemerkungen zu der Arbeit von W. BRENSCHEDE: „Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen" 139.

JENSEN, Über die Ausscheidung von Calciumfluorid aus übersättigten Lösungen 93.

KANDLER, KNORR und SCHWITZER, Über die maßgebenden Vorgänge bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an aktiven Palladium- und Platinelektroden 281.

KATZ und DERKSEN, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXVI. Das Röntgenspektrum und die optische Anisotropie als Mittel zum exakten Messen der mittleren Verkleisterungstemperatur; Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke durch vorheriges Trocknen als Beispiel der Anwendung dieser Methode 405.

— und WEIDINGER, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXVII. Einfluß von Ausfrieren auf das röntgenographische Retrogradieren von Stärkekleister und von Stärkelösungen (unter besonderer Berücksichtigung der sogenannten unteren Grenzkonzentration des Retrogradierens) 423.

— siehe SAMEC.

Keilan und Ebeneder, Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern und auf die Gleichgewichtskonstante 157.

Kilpi, Die Bestimmung der Dissoziationskonstante von Ammoniak und Wasser aus der Pufferkapazität 464.

— und Meretoja, Die Elektrolytwirkung bei Essigsäure. II. Die Ionenaktivitätskoeffizienten in wässerigen Alkali- und Ammoniumchloridlösungen 264.

v. Kiss und Gerendás, Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen 117.

Knorr siehe Kandler.

Lange und Martin, Isotopenwirkungen der Lösungswärmen von 99 Salzen und des Nichtelektrolyten $Hg(CN)_2$ bei 25° C 233.

Lohmar siehe Peters.

Mark siehe Broda.

Martin siehe Lange.

Meretoja siehe Kilpi.

Moritz siehe Sieverts.

Peters, Quantitative Trennung von Neon und Helium 44.

— Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption 79.

— und Lohmar, Über die quantitative Trennung der Wasserstoffisotopen durch fraktionierte Desorption 51.

— — Zusammenhänge zwischen Sorption von Gasen und ihrem Molekülbau 58.

Popper siehe Spacu.

Pruckner und Stern, Über die Absorptionsspektren der Pyrrolfarbstoffe 25.

— siehe Stern.

Sachsse, Über die Temperaturabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit und das Temperaturgefälle in der Flammenfront 305.

Samec und Katz, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXVIII. Amorphe Spektra der Stärke 436.

Schulz, Über die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes und den Molekularzustand in hochmolekularen Lösungen. (167. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen.) 1.

Schwitzer siehe Kandler.

Siebert, Adsorptionsuntersuchungen mit *Ra*-Emanation 169.

Sieverts und Moritz, Mangan und Wasserstoff 249.

Simha siehe Eirich.

Spacu und Popper, Über die Konstitution von Kaliumcyanid und Kaliumselenocyanid. Refraktometrische Untersuchung 154.

Stern und Deželić, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. XII. (Metallkomplexe) 131.

— und Pruckner, Lichtabsorption und Konstitution einiger Derivate der Chlorophylle 321.

— siehe Pruckner.

Thiel, Zur Theorie des osmotischen Druckes 314.

Tollert, Untersuchungen über die Zähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen. III. Über einige Konzentrationsanomalien der spezifischen Ionenviscosität 383.

Weidinger siehe Katz.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

DAVY, Über die Sicherheitslampe 92.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 35. Aluminium A. Lief. 5. 8. Aufl. 319.
GRÜTZNER und APEL, Magnesiumlegierungen 319.
HOHN, Chemische Analysen mit dem Polarographen 318.
Mikrochemie: Festschrift zum 80. Geburtstag von Hofrat Prof. Dr. Hans Molisch 246.
MÜLLER, Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe 317.
NORD und WEIDENHAGEN, Ergebnisse der Enzymforschung 475.
SCHMIDT, Einführung in die technische Thermodynamik 319.
v. WEIZSÄCKER, Die Atomkerne 246.
WESTPHAL, Physik, ein Lehrbuch 248.
WOHRYZEK, Die aktivierten Entfärbungskohlen 317.
WULFF, Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie 247.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 37. 1200.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK

ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



180. BAND HEFT 6 NOVEMBER 1937

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (A)

Printed in Germany